रसायन विज्ञान

ग्यारहवीं कक्षा के लिए पाठ्यपुस्तक
भाग I

लेखक

के. एन. गनेश
वी. कृष्णन
एस.एस. कृष्णामूर्ति
एम. नागराजन
बी. प्रकाश
पूरन चन्द
के.वी. साने
आर.डी. शुक्ल
वी.एन.पी. श्रीवास्तव
बी. वेंकटरमन

सम्पादक

सी.एन.आर. राव
के.वी. साने
आर.डी. शुक्ल



राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

प्रथम संस्करण
अक्टूबर 1989
आश्विन 1911
P.D. 5T-OP

प्रकाशन सहयोग

सी.एन. राव *अध्यक्ष, प्रकाशन विभाग*

प्रभाकर द्विवेदी	*मुख्य संपादक*	यू. प्रभाकर राव	*मुख्य उत्पादन अधिकारी*
दिनेश सक्सेना	*सम्पादक*	सुरेन्द्र कान्त शर्मा	*उत्पादन अधिकारी*
ओम प्रकाश	*सम्पादन सहायक*	सी.पी. टंडन	*कला अधिकारी*
		ति.ति. श्रीनिवासन्	*सहायक उत्पादन अधिकारी*
		सुनील कुमार	*वरिष्ठ कलाकार*
		राजेन्द्र चौहान	*उत्पादन सहायक*

आवरण डिजाइन : शान्तो दत्त, चन्द्र प्रकाश टंडन

अग्र आवरण: आण्विक मॉडल की पृष्ठभूमि लुईस पास्टर के प्रयोगशाला का प्रतीक है।
पश्च आवरण: तेरहवीं शताब्दी का एक उपकरण जिसका प्रयोग अरब रसायनज्ञों द्वारा तेल तथा वसा के आसवन के लिए किया जाता हैं।

मूल्य रु० 29.50

प्रकाशन विभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नई दिल्ली-110016 द्वारा प्रकाशित तथा मै. श्वेतकमल इलेक्ट्रॉनिक्स, 500 कूचा बलाकी बेगम दिल्ली द्वारा फोटो कम्पोज होकर जे.के. आफसैट प्रिन्टर्स दिल्ली द्वारा मुद्रित।

रसायन विज्ञान के लेखक

प्रोफेसर सी.एन.आर राव, एफ.आर.एस.
(अध्यक्ष)
निदेशक
भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर वी. कृष्णन
भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर के.बी. साने
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली

प्रोफेसर एस.एस. कृष्णामूर्ति
भारतीय विज्ञान संस्थान
बंगलौर

प्रोफेसर टी. वेंकटरमन
टाटा इंस्टीट्यूट आफ फंडामेन्टल
रिसर्च, बंबई

डा. एम. नागराजन
हैदराबाद, विश्वविद्यालय
हैदराबाद

डा. के.एन. गनेश
राष्ट्रीय रासायनिक प्रयोगशाला पुणे

प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल *(समन्वयक)*
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. वी.एन.पी. श्रीवास्तव
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. पूरन चन्द
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

डा. वी. प्रकाश
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और
प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली

गांधी जी का जन्तर

तुम्हें एक जन्तर देता हूं। जब भी तुम्हें सन्देह हो या तुम्हारा अहम् तुम पर हावी होने लगे, तो यह कसौटी आजमाओ :

जो सबसे गरीब और कमजोर आदमी तुमने देखा हो, उसकी शकल याद करो और अपने दिल से पूछो कि जो कदम उठाने का तुम विचार कर रहे हो, वह उस आदमी के लिए कितना उपयोगी होगा। क्या उससे उसे कुछ लाभ पहुंचेगा ? क्या उससे वह अपने ही जीवन और भाग्य पर कुछ काबू रख सकेगा ? यानि क्या उससे उन करोड़ों लोगों को स्वराज्य मिल सकेगा जिनके पेट भूखे हैं और आत्मा अतृप्त है ?

तब तुम देखोगे कि तुम्हारा सन्देह मिट रहा है और अहम् समाप्त होता जा रहा है।

मो० क० गांधी

प्राक्कथन

1986 की राष्ट्रीय शिक्षा नीति में स्कूली शिक्षा विशेषकर विज्ञान एवं गणित के क्षेत्र में गुणात्मक सुधार की आवश्यकता पर जोर दिया है। इस दिशा में भारत सरकार ने कई कार्यक्रमों की शुरूआत भी की है। राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और प्रशिक्षण परिषद (एन सी ई आर टी) को नई शिक्षा नीति के संदर्भ में नये पाठ्यक्रम तथा सम्बन्धित पाठ्य सामग्री के विकास का दायित्व दिया गया ताकि यह प्रदेशों एवं केन्द्र शासित राज्यों में इनके अनुकूलन अथवा अनुकरण के लिए माडल सामग्री के रूप में भूमिका अदा कर सके।

भारतीय विज्ञान संस्थान, बंगलौर के निदेशक एवं प्रधान मंत्री के वैज्ञानिक सलाहकार समिति के अध्यक्ष प्रोफेसर सी.एन.आर. राव की अध्यक्षता में इस परिषद ने विज्ञान एवं गणित के क्षेत्र में, उच्च प्राथमिक से उच्च माध्यमिक स्तर तक की शिक्षण सामग्री के विकास के लिए एक सलाहकार समिति की स्थापना की। इस समिति के सुझाव पर प्रख्यात वैज्ञानिकों के नेतृत्व में कई, ''लेखक मंडल'' की भी स्थापना की गई। उच्च माध्यमिक स्तर पर प्रोफेसर राव ने रा.शै.अ. एवं प्र. प. के रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' के नेतृत्व का कार्यभार तथा रसायन विज्ञान में पाठ्य सामग्री के विकास के दायित्व के निमंत्रण को स्वीकार किया। रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' में विश्वविद्यालय, अनुसंधान संस्थान तथा रा. शै. अ. प्र. प. के जाने माने विद्वान शामिल हैं।

वर्तमान पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के विकास के दौरान लेखकों ने पुराने पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के सम्बन्ध में मिली जानकारी तथा उनकी अच्छाइयों एवं कमियों पर भी ध्यान दिया। पाठ्यपुस्तक के लेखन के पश्चात्, पांडुलिपि का सिंहावलोकन अध्यापकों की एक कार्यशाला में हुआ तथा उनके सुझावों को प्राप्त किया गया। अध्यापकों के सुझावों के आधार पर जहां तक सम्भव हो सका पांडुलिपि में आवश्यक सुधार किया गया।

मैं वास्तव में प्रोफेसर सी.एन.आर. राव जिन्होने रसायन विज्ञान के 'लेखक मंडल' का नेतृत्व तथा लेखकों का मार्गदर्शन किया, एवं प्रोफेसर के.वी. साने, प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल के साथ पाठ्य पुस्तक का अंतिम सम्पादन किया, का आभारी हूं। मैं प्रोफेसर वी. कृष्णन, प्रोफेसर वी. वेंकटरमन, प्रोफेसर एस.एस. कृष्णामूर्ति, डा. एम. नागराजन, डा. के.एन. गनेश, प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल, डा. वी.एन.पी. श्रीवास्तव, डा. पूरनचन्द तथा डा. वी. प्रकाश, जो पुस्तक के विभिन्न भागों के लेखक हैं, का आभारी हूँ। विज्ञान एवं गणित विभाग के मेरे सहयोगी प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल (समन्वयक) एवं श्री ए.के. त्रिपाठी (प्रोजेक्ट एसोसियेट) ने इस पुस्तक (हिन्दी संस्करण) का संपादन किया और इसे प्रेस योग्य बनाया। पुस्तक के छपने में भी इन दोनों ने अथक परिश्रम किया। मैं इन सभी लोगों का आभारी हूँ।

मै उन अध्यापकों का (नाम अन्यत्र दिए गए है), जिन्होंने पुस्तक पर पुनर्विचार के लिए आयोजित कार्यशाला में भाग लिया तथा इसके सुधार के लिए महत्त्वपूर्ण टिप्पणियां कीं, का ऋणी हूँ। प्रो. ए.के. जलालुद्दीन, संयुक्त निदेशक, रा. शै. अ. प्र.प. तथा प्रो. वी. गांगुली, अध्यक्ष, विज्ञान एवं गणित विभाग को मैं अपना विशेष आभार

प्रकट करता हूँ इन्होंने इस प्रोजेक्ट की कामयाबी में विशेष रूचि ली तथा इस पुस्तक के निर्माण में सभी सम्भव प्रयास किए। मैं श्री सी.एन. राव, अध्यक्ष, प्रकाशन विभाग तथा उनके सहयोगियों को जिन्होंने किताब के अच्छे रूप में प्रकाशन में सभी प्रयत्न किए, धन्यवाद देता हूँ।

पाठ्यक्रम का विकास एक चुनौती पूर्ण कार्य है। कोई भी व्यक्ति उत्तम पाठ्यक्रम तथा पाठ्य सामग्री के विकास का दावा नहीं कर सकता है। यद्यपि प्रो. सी.एन.आर. राव तथा उनके सहयोगियों ने राष्ट्रीय शिक्षा नीति के संदर्भ में इस पुस्तक को लिखने का महान कार्य सम्पन्न किया, फिर भी इस पाठ्यपुस्तक में आगे सुधार की सम्भावना बनी रहेगी। इसलिए, मैं इस पुस्तक के प्रयोग करने वाले सभी व्यक्तियों को खुले दिमाग से इस पाठ्य सामग्री के मूल्यांकन की प्रार्थना करता हूँ तथा आगे सुधार हेतु महत्वपूर्ण सुझावों के लिए निमंत्रण देता हूँ।

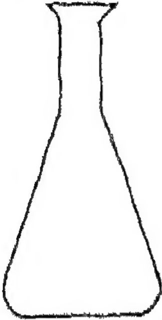
पी.एल. मल्होत्रा

निदेशक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसन्धान और प्रशिक्षण परिषद

प्रस्तावना

इस परिचयात्मक पुस्तक में आधुनिक रसायन विज्ञान के सिद्धान्तों का सम्भव सरलतम भाषा मे वर्णन तथा रासायनिक तन्त्रों/निकायों के व्यवहार एवं अभिक्रियाओं का चित्रण किया गया है। प्रस्तुत पुस्तक में जहाँ तक सम्भव हो सका है, अधिक महत्त्व देते हुए यह प्रदर्शित करने का प्रयास किया गया है कि रसायन विज्ञान कैसे मानव समुदाय के लिए उपयोगी है। रसायन विज्ञान के प्रस्तुत ढग से वर्णन के लिए हमने कई योजनाएँ बनाई है। इस पुस्तक मे अनुरूपताओं (Analogies) तथा हल सहित कई उदाहरणों को प्रस्तुत किया गया है। साधारण प्रयोगों के आधार पर सिद्धान्तों के उद्‌भवों का भी स्पष्ट विवेचन है। इस अभिप्रयोगिक संस्करण पर विद्यार्थियों तथा अध्यापकों की प्रतिक्रियाओं को प्राप्त करने के पश्चात् हम पुस्तक के सुधार हेतु पुनर्विचार करेंगे। इस दौरान हम उम्मीद करते हैं कि यह पुस्तक विद्यार्थियों तथा अध्यापकों जिनकी प्रतिक्रियाएं हमारे लिए महत्वपूर्ण हैं, के लिए उपयोगी सिद्ध होगी।



समस्याओं का विलयन:
रसायन विज्ञान

रसायन विज्ञान में मुख्यत: पदार्थों के निर्माण, गुण, संरचना, तथा अभिक्रियाओ की व्याख्या होती है। क्योंकि विभिन्न पदार्थ प्रकृति एवं दैनिक जीवन में मौजूद हैं, अत: रसायन विज्ञान का बहुत अधिक महत्त्व है। रसायन विज्ञान सभी वैज्ञानिक शाखाओं का अन्तरापृष्ठ (Interface) है तथा इस विषय का ज्ञान प्रकृति को समझने तथा समाज की उन्नति के लिए आवश्यक है। एक प्रशिक्षित रसायनज्ञ रासायनिक विज्ञान (Chemical Science) तथा उद्योगों (Industries) के विकास में ही केवल भाग नहीं लेता बल्कि यह और उभरते हुए क्षेत्र जैसे जैव तकनीकि (Biotechnology) तथा पदार्थ विज्ञान (Material Science) में महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है। हमारे समाज का भविष्य ऐसे रसायनज्ञों की उपलब्धता पर निर्भर करता है। रसायन विज्ञान की अविस्मरणीय भूमिका के वर्णन के संदर्भ में नोबेल पुरस्कार विजेता जार्ज पोर्टर (George Porter) के कुछ समय पहले के भाषण को दुहराने से अच्छा और कोई तरीका नहीं है।

"जैसा कि इतिहास से स्पष्ट है, पुराने समय से ही अधिक से अधिक मानव जाति यातनाएँ सहती आ रही है। कुछ शताब्दी पहले मानव जाति वास्तविक रूप से गुलाम थी तथा अन्तिम शताब्दी में यद्यपि मानव कानूनी रूप से स्वतंत्र था फिर भी अधिकांश संख्या में पुरुष तथा स्त्रियां जीविकोपार्जन के लिए इतना कठिन परिश्रम करते थे कि वे प्रभावी रूप से अपने काम के गुलाम हो गए। इस समस्या के निदान पर विभिन्न शाखाएं भिन्न-भिन्न सिद्धान्त देती है। जैसा कि (नोबेल पुरस्कार विजेता) मैक्स परुज का कथन है कि "धार्मिक गुरु मानव जाति का कठिन प्रयत्नों के प्रति केवल साहस बढ़ाते हैं। राजनीतिज्ञों का तर्क इसके ठीक विपरीत है, तथा वैज्ञानिक उस विधि के बारे में सोचते है जो सभी को कठिन परिश्रम से बचा सके।"

इस संदर्भ में विज्ञान की और किसी शाखा ने रसायन विज्ञान से अधिक न तो योगदान दिया है और न ही उनसे योगदान की अपेक्षा ही है। रसायन विज्ञान ने मानव जाति के लिए अच्छी वस्तुएं प्रदान की हैं जो आवश्यकताओं तथा सामग्री दोनों ही के लिहाज से सही हैं। उनसे हमारे स्वास्थ्य एवं धन तथा ऐसा विश्वास है कि खुशहाली में भी सुधार हुआ है। रासायनिक संसार में रहने वाला मानव स्वयं में एक जैव रासायनिक तन्त्र (Biochemical System) है। अच्छे पोषण, अच्छे स्वास्थ्य के तौर तरीकों तथा दवाइयों के प्रयोग से उसका स्वास्थ्य सुधरा है और उसका जीवनकाल दूना हो गया है। अनेक प्रकार की दवाइयां दर्द से राहत दिलाती हैं तथा विकलांगों को सामान्य जीवन सम्भव कराती हैं। रसायन विज्ञान ने इन सभी वस्तुओं के सुधार में महत्वपूर्ण योगदान दिया है।

जीवन की आवश्यकताओं की सामान्य उपलब्धताओं के आधार पर निर्णीत करने पर, उनकी सम्पति जो कुछ दशकों पूर्व थी उससे आज कई गुना है। यह विशेष रूप से देश में उपलब्ध खाद्य पदार्थ, जो कई वर्ष पहले भुखमरी की स्थिति से बहुत कम है, के संदर्भ में भी सत्य है।

आज अधिकांश लोग प्लास्टिक, फाइबर तथा पेंट को भी आवश्यकता की श्रेणी में रखते हैं जिससे आज यह सम्भव हो सका है कि हम अच्छे वस्त्र पहन सकते हैं (यद्यपि ऐसा सभी नहीं चाहते हैं) तथा बिना किसी की सहायता लिए एक प्रकाशित वातावरण में रह सकते हैं।

घरेलू सामान भी जो बहुत तेजी से सर्वव्यापी हो रहे हैं, रसायन विज्ञान पर उसी प्रकार निर्भर हैं जिस प्रकार दूसरी प्रौद्योगिकी (Technologies) यह मोटर ईंधन, कास्मेटिक तथा रंग जैसे पदार्थों से स्पष्ट है, यह विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रानिक व भौतिक तथा परिश्रम बचाने वाले यन्त्रों के लिए भी सत्यापित होता है। अधिक संख्या में वैद्युत उपकरणों के निर्माण का श्रेय भौतिक शास्त्रियों से अधिक रसायनज्ञों को जाता है। दूसरी तरफ, सिलिकान चिप एक अत्यधिक शुद्ध रासायनिक तत्व है, जो दूसरे तत्वों के साथ, परिष्कृत तथा रासायनिक रूप से शुद्ध वातावरण में अभिक्रिया से प्राप्त होता है।

अंतिम दो शताब्दियों में, इन सबों में, रसायन विज्ञान का अत्यधिक सफल योगदान कृषि के क्षेत्र में है। हरित क्रान्ति के कार्य की तुलना गुलिवर ट्रैवेल्स से की जाती है जिसमें ब्राबडिन्गनैग के राजा ने लोगों से कहा कि मक्के के दो कान बनाओ तथा घास की दो पत्तियां वहीं उगाओ जहां केवल एक ही पहले उगी हो।'' जिस किसी ने भी यह कार्य सम्पन्न किया वह राजा के अनुसार मानव जाति के लिए अच्छी योग्यता रखता है तथा वह देश के लिए राजनीतिज्ञों की पूरी पीढ़ी की अपेक्षा कहीं अधिक सेवा करेगा। निःसंदेह उर्वरक, नये कीटनाशक तथा पौधों की वृद्धिवर्धक पदार्थ रसायन विज्ञान की अनोखी उपलब्धि हैं। यह एक बहुत ही बड़ा उद्योग है। संसार में खाद्य पदार्थों का उत्पादन पिछले 20 वर्षों में तीन गुना हो गया है। भारत प्रभावी रूप से खाद्य पदार्थों के मामले में आज आत्मनिर्भर है।

हम आशा करते हैं कि आधुनिक रसायन के प्रकरणों को इस पुस्तक में देने में हम कम से कम आंशिक रूप से सफल हो गए हैं। पुस्तक के सुधार हेतु हम विद्यार्थियों तथा अध्यापकों के सुझावों को ध्यान में रखेंगे।

सी.एन.आर. राव
अध्यक्ष
॥यन विभाग, लेखक मंडल

ग्यारहवीं कक्षा की रसायन विज्ञान पाठ्यपुस्तक (अंग्रेजी संस्करण) के लिए राष्ट्रीय कार्यशाला (30 अक्तूबर–3 नवम्बर 1987)

प्रतिभागियों की सूची

1. प्रो. सी.एन.आर. राव
निदेशक,
राष्ट्रीय विज्ञान संस्थान,
बंगलौर

2. श्रीमती यू. सुरेशा
पी जी टी (रसायन विज्ञान)
सरदार पटेल विद्यालय
लोदी स्टेट,
नई दिल्ली-110003

3. डा. के.एन. उपाध्याय
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस कालेज,
(दिल्ली विश्वविद्यालय),
दिल्ली-110007.

4. श्री पी.के.शर्मा
पी.जी.टी. रसायन विज्ञान
केन्द्रीय विद्यालय
लारेंस रोड,
दिल्ली

5. श्री पी.पी. सिंह
प्रधानाचार्य
बरेली कालेज,
बरेली (उत्तर प्रदेश)

6. श्रीमती ऊषा किरन जेटली
पी.जी.टी. (रसायन विज्ञान)
केन्द्रीय विद्यालय
न्यू महरौली रोड,
नई दिल्ली

7. डा. वी.एस. परमार
रीडर, रसायन विज्ञान,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली-110007

8. श्री सी.एल. थिरमानी
प्रवक्ता,
रसायन विज्ञान
गवर्नमेन्ट सीनियर सैकेन्डरी स्कूल बेनीकोट,
जिला-चम्बा (हिमाचल प्रदेश)

9. डा. (श्रीमती) नयनतारा
प्रवक्ता, रसायन विज्ञान
क्षेत्रीय शिक्षा कालेज, भुवनेश्वर,

10. डा. राजन बन्दीवार
मास्टर (रसायन विज्ञान)
सैनिक स्कूल,
रीवाँ-486001 (म.प्र.)

11. श्री जे.डी. पाण्डेय
रीडर, रसायन विभाग,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय,
इलाहाबाद

12. श्री डी.सी. ग्रोवर
प्रवक्ता, रसायन विज्ञान
एस.सी.ई.आर.टी.,
सोहना रोड,
गुड़गाँव, (हरियाणा)

13. डा. ए.के. कौशल
पी.जी.टी. रसायन विज्ञान
आर्मी पब्लिक स्कूल
नई दिल्ली—110010

14. श्री आर.डी. सक्सेना
जूनियर साइन्स काउन्सिलर
विज्ञान शिक्षा विभाग
एस.सी.ई.आर.टी.
3, लिंक रोड, करोल बाग
नई दिल्ली-110005

15. प्रो. एस.एन. मिश्रा
प्रोफेसर एवं अध्यक्ष
रसायन विभाग
भावनगर विश्वविद्यालय
भावनगर, (गुजरात)

16. प्रो. एच.जी. कृष्णामूर्ति
रसायन विज्ञान विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

17. श्री शिव कुमार
वरिष्ठ अध्यापक रसायन विज्ञान
दिल्ली पब्लिक स्कूल
मथुरा रोड, नई दिल्ली

18. प्रो. के.एन. मेहरोत्रा
रसायन विज्ञान विभाग
आगरा विश्वविद्यालय, आगरा

19. श्री भीम सेन
प्रवक्ता, रसायन विज्ञान
राजकीय कालेज, जिंद (हरियाणा)

20. डा. वी. शर्मा
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
गोरखपुर विश्वविद्यालय
गोरखपुर-273003

21. श्री एम.के. कुलश्रेष्ठ
पी जी टी रसायन विज्ञान
केन्द्रीय विद्यालय
मथुरा कैंट, मथुरा
(उत्तर प्रदेश)

22. प्रो. एम.एल. धर
रसायन विज्ञान विभाग
जम्मू विश्वविद्यालय, जम्मू

23. प्रो. के.सी. जोशी
इमेरिटस वैज्ञानिक
रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय
जयपुर-302004

24. श्री एस.के. सिंघल
पी जी टी (रसायन विज्ञान)
जी.एम. गवर्नमेन्ट सीनियर सेकेन्डरी स्कूल
शाहदरा, दिल्ली-32

25. श्री शुभा केशवन
पी जी टी रसायन विज्ञान
डेमान्स्ट्रेशन स्कूल
रीजनल कालेज आफ एजूकेशन
मैसूर-7

26. श्री आर.के. बाली
पी जी टी रसायन विज्ञान
नव हिन्द गर्ल्स सीनियर सैकेन्डरी स्कूल
न्यू रोहतक रोड,
नई दिल्ली-110005

27. प्रो. वी. वेंकटरमन
वरिष्ठ प्रोफेसर
टाटा इन्स्टीटयूट आफ फंडामेन्टल रिसर्च
बम्बई-400005

28. श्री एम. नागराजन
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
हैदराबाद विश्वविद्यालय
हैदराबाद-500134

29. श्री के.एन. गनेश
वैज्ञानिक E-II
आर्गेनिक रसायन लैब, डिवीजन-1
नेशनल केमिकल लेबोरेटरी
पुणे-411008

30. प्रो. एस.एस. कृष्णामूर्ति
प्रोफेसर रसायन विज्ञान
अकार्बनिक तथा भौतिक रसायन विभाग
भारतीय विज्ञान संस्थान, बंगलौर

31. प्रो. वी. कृष्णन
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान
अकार्बनिक तथा भौतिक रसायन विभाग
भारतीय विज्ञान संस्थान, बंगलौर

32. प्रो. पी.के. सेन
प्रोफेसर तथा अध्यक्ष,
रसायन विज्ञान विभाग
प्रेसीडेंसी कालेज,
कलकत्ता-73

33. प्रो. के.वी. माने
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली-110007

34. प्रो. डी.डी. मिश्रा
रसायन विज्ञान विभाग
जबलपुर (मध्य प्रदेश)

35. डा. राजकिशोर शुक्ल
वरिष्ठ प्रवक्ता,
रसायन विज्ञान विभाग
अतर्रा, पोस्ट ग्रेजुएट कालेज
अतर्रा--210201, बांदा (यू.पी.)

36. श्री रमेश शर्मा
प्रवक्ता (रसायन विज्ञान)
राज्य विज्ञान शिक्षा संस्थान,
पंजाब, चण्डीगढ़

37. डा. आर.के. दीवान
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय
चण्डीगढ़

38. प्रो. बी.डी. अत्रेय
एम एम टी सी कालोनी
नई दिल्ली

रा.शै.अ.प्र.प. संकाय

1. प्रो. आर.डी. शुक्ल (समन्वयक)
2. डा. वी.एन.पी. श्रीवास्तव
3. डा. वी. प्रकाश
4. डा. पूरन चन्द

ग्यारहवीं कक्षा की रसायन विज्ञान पाठ्यपुस्तक (हिन्दी संस्करण) को अन्तिम रूप देने के लिए संयोजित कार्यशाला (9 जनवरी-12 जनवरी 1989) में उपस्थित प्रतिभागियों की सूची।

1. डा. मोहन कटयाल
   रसायन विज्ञान विभाग
   सेण्ट स्टीफेन्स कालेज
   दिल्ली-110007
2. डा. के.एन. उपाध्याय
   रसायन विज्ञान विभाग
   रामजस कालेज, दिल्ली विश्वविद्यालय
   दिल्ली
3. श्री एस.एन. तिवारी
   भूतपूर्व वरिष्ठ प्रवक्ता,
   रसायन विज्ञान विभाग
   रामजस कालेज, दिल्ली
4. डा. एस.पी. दुबे
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजजस कालेज, दिल्ली
5. डा. एस. सी. गोस्वामी
   वरिष्ठ प्रवक्ता
   दयालसिंह कालेज, नई दिल्ली
6. डा. कीमती लाल
   द्वारा डा. एम. कटयाल;
   रसायन विज्ञान विभाग,
   सेंट स्टीफेन्स कालेज, दिल्ली-7
7. डा. एन. के. कौशिक
   रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
   दिल्ली विश्वविद्यालय
   दिल्ली
8. डा. के.पी. साराभाई
   वरिष्ठ प्रवक्ता
   हिन्दू कालेज (रसायन विज्ञान विभाग)
   दिल्ली-110007
9. प्रो. के.वी. साने
   रसायन विज्ञान विभाग
   दिल्ली विश्वविद्यालय
   दिल्ली-110007

रा.शै.अ.प्र.प. संकाय के सदस्य

1. प्रो. आर.डी. शुक्ल
2. डा. बी.एन.पी. श्रीवास्तव
3. श्री ए.के. त्रिपाठी

विषय सूची

टिप्पणी

इस पुस्तक के भाग II में एकक 11 से 19 होंगे।

एकक : 1

परमाणु, अणु तथा रासायनिक अंकगणित

(ATOMS, MOLECULES AND CHEMICAL ARITHMETIC)

सभी पदार्थ परमाणुओं से बने हैं

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे

- मापन के परिणाम को सही सार्थक अंक तक बताना;
- निम्न लिखित पदों की व्याख्या:
  तत्व, यौगिक, मिश्रण, रासायनिक संयोजन के नियम, परमाणु भार, आणुभविक तथा आण्विक सूत्र, मोल, आवोगाद्रो स्थिरांक;
- किसी यौगिक के आणुभविक तथा आण्विक सूत्र का निगमन करना;
- रासायनिक संतुलित समीकरण लिखना तथा उसका विभिन्न गणनाओं में प्रयोग करना।

सभी अन्य विज्ञानों की भांति—रसायन विज्ञान का प्राथमिक आधार—प्रयोगो द्वारा प्राप्त ज्ञान है। प्रयोग द्वारा हम परिघटनाओं (उदाहरणार्थ पदार्थ का गलन, रवे की वृद्धि, पदार्थों में अभिक्रिया) को नियंत्रित परिस्थितियों में प्रेक्षित करते हैं। किसी परिघटना की मात्रात्मक अभिमुखता (उदाहरणार्थ ताप जिस पर पदार्थ गलता है, दर जिस पर रवे की वृद्धि होती है, अभिक्रिया में मुक्त/अवशोषित होने वाली ऊर्जा की मात्रा) में एक अथवा अधिक परिमाणों को मापा जाता है। हम सब दैनिक जीवन में दूरी, ऊँचाई, मार, ताप आदि के माप से परिचित हैं। रासायनिक विज्ञान में इन परिवर्तियों को मापने के अतिरिक्त हमें कई और राशि जैसे दाब, आयतन, सांद्रता, घनत्व आदि मापने पड़ते हैं। अब हम माप के प्रक्रम तथा माप के परिणामों के बताने के ढंग के बारे में बताएंगे।

1.1 रसायन विज्ञान में मापन

सभी मापों में भौतिक मात्रा की किसी स्थिर मानक से तुलना की जाती है जिसे माप की इकाई कहते हैं। उदाहरणार्थ, जब हम कहते हैं कि एक पृष्ठ की चौड़ाई 8.63 सेंटीमीटर है (इसे प्राय: 8.63 cm लिखते हैं) जिसका अभिप्राय है कि चौड़ाई माप की इकाई की 8.63 गुना है जब कि माप की इकाई इस प्रसंग में एक सेंटीमीटर है। इस पृष्ठ की चौड़ाई जानने के लिए इसे सेंटीमीटर तथा मिलीमीटर के चिन्हों वाले पैमाने से मापा जाता है। किसी माप के परिणाम को बताने के लिए दो प्रकार की जानकारी चाहिए, संख्या (8.63) तथा इकाई (सेंटीमीटर)। विज्ञान में किसी भी मात्रा को मापने के लिए यही प्रक्रिया की जाती है।

1.1.1 सार्थक अंक

गणना करने योग्य वस्तुओं के बारे में सदा सही उत्तर मिलता है। उदाहरणार्थ नोटों तथा सिक्कों को गिन कर हम बता सकते हैं कि किसी व्यक्ति के बटुए में कितने रुपए हैं। जब करोड़ों रुपए की बात हो, जैसा बैंक के कार्यों में होता है, तो पैसो तक को यथार्थ संख्या तक बताया जा सकता है। इसी प्रकार जब हम अंडे, केले, कुर्सियाँ आदि खरीदते हैं तो हम यथार्थ संख्या मांगते तथा पाते हैं। आप अपना कद मीटर टेप द्वारा अथवा प्याले में पानी का आयतन मापक सिलिंडर द्वारा मापने का प्रयत्न करें। यद्यपि किसी व्यक्ति का कद अथवा प्याले में पानी का आयतन भी यथार्थ मात्रा है, तो भी इन्हें ठीक मापना संभव नहीं। इन दोनों परिस्थितियो में इस कारण अन्तर है कि अंडों को मापने के लिए एक विविक्त चर (Discrete variable) का प्रयोग होता है (अंडे 5 अथवा 6 हो सकते हैं परन्तु इनके बीच में नहीं), जब कि ऊंचाई को मापने के लिए संतत चर (continuous variable) काम में आता है (यह 160 cm अथवा 161 cm अथवा इनके बीच में भी हो सकती है)। सेंटीमीटर के चिन्हों वाले पैमाने से केवल यह पता लगता है कि ऊँचाई 160 cm से अधिक तथा 161 cm से कम है। यदि हम मिलीमीटर के चिन्हों वाला पैमाना लें तो निकटतम मिलीमीटर तक मापना संभव होगा, परन्तु उससे आगे नहीं। दूसरे शब्दों में संतत चर मापने वाले उपकरण के चुनाव के अनुसार परिशुद्ध होता है परन्तु सब अवस्थाओं में कुछ न कुछ अनिश्चितता सदा रह जाती है। अब हम देखेंगे कि मापन की अनिश्चितता को कैसे अंकों में बताया जा सकता है।

उपरोक्त वर्णन से स्पष्ट है कि किसी माप का परिणाम पूर्णतया परिशुद्ध हो सकता है (जैसा अंडे गिनने में) अथवा इसमें कोई अनिश्चितता हो सकती है (जैसा दूरी मापने में)। परिणाम लिखने की प्रणाली में यह जानकारी देना लाभदायक है। वैज्ञानिक इस बात पर सहमत हैं कि माप को बताने वाली संख्या में सभी निश्चित तथा अन्तिम अनिश्चित अंक होगा। संख्या में कुल अंकों की गिनती को सार्थक अंकों की संख्या कहते हैं। दूसरे शब्दों में, सार्थक अंकों की वाक्यांश संख्या मापी गई मात्रा की परिशुद्धता का सूचक है, यह लिखे गए अंकों के तुल्य है जिसमें अन्तिम अंक भी सम्मिलित है, यद्यपि इसका मान अनिश्चित है।

अब हम इसके कुछ उदाहरण लेंगे। मान लें कि किसी व्यक्ति की ऊँचाई तीन प्रकार से बताई गई है : 160 cm, 160.0 cm, 160.00 cm। यद्यपि यह तीनों प्रकार एक जैसे लगते हैं, फिर भी इनकी वैज्ञानिक सार्थकता भिन्न है। इन तीन प्रकरणो में सार्थक अंकों की संख्या क्रमशः तीन, चार तथा पाच है जिसका अभिप्राय यह है कि पहले प्रकरण (अर्थात 160 cm) में अंक 1 तथा 6 निश्चित हैं परन्तु 0 अनिश्चित है, 0 केवल सबसे अच्छा अनुमान बताता है। व्यवहारिक परिपाटी के अनुसार सबसे अच्छा अनुमान ± 1 तक भिन्न हो सकता है। अतः बताए गए 160 cm के मान का अर्थ है कि वास्तविक मान 159 cm तथा 161 cm के बीच है (यह परिणाम स्पष्ट रूप से बताता है कि मापन अशोधित पैमाने से किया गया है)। 160.0 cm के मान में चार सार्थक अंक है। यह एक ऐसी संख्या को बताता है जो 159.9 cm तथा 160.1 cm के बीच है। ध्यान दें कि इस प्रकरण में तीसरा अंक 0 भी निश्चित है, अतः इस प्रकरण में प्रयुक्त पैमाना अधिक परिशुद्ध है। इसी प्रकार अन्तिम मान दर्शाता है, कि वास्तविक संख्या 159.99 cm तथा 160.01 cm के बीच मे है तथा इस प्रकरण में पैमाना और भी अधिक परिशुद्ध रहा होगा। यह समझ लेना अनिवार्य है कि किसी मापन के परिणाम इसकी परिशुद्धता को ठीक से दर्शाएं। किसी दिए गए प्रकरण में मापे जाने वाले सार्थक अंकों से अधिक अंक को देना भ्रम में डाल सकता है तथा कम सार्थक अंकों को बताना कुछ ऐसी जानकारी को छिपाने के समान है जो लाभदायक रही हो।

किसी दी गई मात्रा में सार्थक अंकों के संख्या की गणना करने के लिए निम्नलिखित नियमों का पालन करना चाहिए। (इन्हीं नियमो को किसी मापन के परिणाम को बताने के लिए साधारणतया काम में लाना चाहिए)।

1. संख्या के आरंभ में शून्य (Zero) को छोड़कर सभी अंक सार्थक हैं। अतः 161 cm, 0.161 cm तथा 0.0161 cm सभी में तीन सार्थक अंक हैं।
2. दशमलव बिंदु के दाहिनी ओर के शून्य सार्थक हैं। 161 cm, 161.0 cm, 161.00 cm में क्रमशः तीन, चार तथा पाँच सार्थक अंक हैं।

उपरोक्त नियमों में यह मान लिया जाता है कि संख्याओं को वैज्ञानिक अंकन में बताया जाता है। इस अंकन में, प्रत्येक संख्या को $N \times 10^n$ की भाँति लिखा जाता है जिसमें,

N=दशमलव बिंदु के बाईं ओर केवल एक बिना शून्य अंक वाली संख्या
n=एक पूर्णांक

उदाहरणार्थ, 160 cm में तीन सार्थक अंक है, परन्तु मापन यदि केवल दो सार्थक अंकों तक परिशुद्ध है तो इस संख्या को 1.6×10^2 लिखना चाहिए। वैज्ञानिक अंकन अत्यन्त बड़ी अथवा छोटी संख्याओं के लिखने में भी सुविधाजनक हैं। वैज्ञानिक अंकन के बिना आवोगाद्रो स्थिरांक (6.022×10^{23} मोल$^{-1}$ तथा प्लैंक स्थिरांक (6.6×10^{-34} Js) को कठिनता से लिख पायेंगे।

सार्थक अंकों वाली गणनाएं : किसी प्रयोग के परिणामों को दर्शाने के लिए हमें प्राय: विभिन्न मापों में पर्याप्त संख्याओं को जोड़ना, घटाना, गुणा करना अथवा भाग देना पड़ता है। प्राय: ऐसा होता है कि इन संख्याओं में समान परिशुद्धता नहीं होती। जब कई परिशुद्धता वाली संख्याएं मिलाई जाती है (अर्थात् जोड़ी, घटाई, गुणा अथवा भाग दी जाती हैं) तो यह स्वाभाविक ही है कि अन्तिम परिणाम गणना की सबसे कम परिशुद्ध संख्या से अधिक परिशुद्ध नहीं हो सकता। किसी गणना में सार्थक अंकों की सही संख्या प्राप्त करने के लिए नीचे दिए गए नियमों का पालन करना चाहिए।

नियम 1 : जोड़ने अथवा घटाने में परिणाम को अंकित करने के लिए दशमलव स्थान को समान संख्या तक लेना चाहिए जैसाकि सबसे कम संख्या वाले दशमलव स्थान के पद में है।

यह नियम तीन उदाहरणों से स्पष्ट होता है।

22.2	4.2042	7.21
+ 2.22	+3.1258	12.142
+ 0.222	+0.0016	0.0028
योग = 24.6	योग = 7.3316	योग = 19.35

पहले योगफल में, तीनों संख्याओं में तीन सार्थक अंक हैं, परन्तु 22.2 में सबसे कम दशमलव स्थान, जैसे एक (1) है। अत: उत्तर एक दशमलव स्थान तक सीमित है। इससे उत्तर भी समान संख्या के दशमलव स्थान तक दर्शाया जाता है। दूसरे जोड़ में सभी संख्याओं में चार दशमलव स्थान है। ध्यान दें कि 0.0016 में केवल दो सार्थक अंक हैं जब कि योगफल मे पांच सार्थक अंक है। तीसरे जोड में क्योंकि 7.21 में दो दशमलव स्थान हैं, इसलिए उत्तर में भी केवल दो दशमलव स्थान हो सकते हैं।

यही विचार घटाने की प्रक्रिया में लागू होते हैं जैसे कि निम्न उदाहरणों से दर्शाया गया है।

26.382	5.2748	3.74
− 9.4593	−5.2722	−0.0016
अंतर = 17.923	अंतर = 0.0026	अंतर = 3.74

पहले में उत्तर तीन दशमलव स्थान तक सीमित है जब कि दूसरे उत्तर में चार दशमलव स्थान हैं। ध्यान दें कि दूसरे उदाहरण में दोनों संख्याओं में पांच सार्थक अंक हैं। अंतिम उदाहरण में केवल दो सार्थक अंक हैं। अन्तिम उदाहरण में, 0.0016 को छोड़ दिया जाता है क्योंकि उत्तर में केवल दो दशमलव स्थान ही हो सकते हैं।

नियम 2 : गुणन तथा विभाजन मे, उत्तर को उतने ही सार्थक अंकों तक दिया जाना चाहिए जितने कि गणना में लघुत्तम परिशुद्ध पद में है।

इस नियम को स्पष्ट करने के लिए, 51.028 (पाँच सार्थक अंकों) का 1.31 (तीन सार्थक अंकों) से गुणन पर विचार करें। इस तथ्य में उत्तर में तीन सार्थक अंक होने चाहिए अथवा उतने ही सार्थक अंक होंगे जितने न्यूनतम परिशुद्ध पद में हैं। इसलिए $51.028 \times 1.31 = 66.8$।

इसी प्रकार यदि हमें 0.18 (दो सार्थक अंकों) का 2.487 (चार सार्थक अंकों) से विभाजन करना हो तो उत्तर केवल दो सार्थक अंकों तक दिया जाना चाहिए, जैसे :

$$\frac{0.18}{2.487} = 0.072$$

यह समझ लेना चाहिए कि दोनों नियमों की मूल आवश्यकता समान है। किसी संख्यात्मक गणना के परिणाम में उतनी ही परिशुद्धता होनी चाहिए जितनी गणना की न्यूनतम परिशुद्ध संख्या में है। यदि कुछ तथ्यों में दोनों नियमों को लागू करने में संदेह हो तो न्यूनतम परिशुद्ध संख्या तथा विभिन्न परिणामों के आपेक्षिक परिणामों की तुलना करने से उत्तर में सार्थक अंकों के बारे में निर्णय लेने में सुविधा होगी। उदाहरणार्थ, 51.028×1.31 के गुणन पर पुनः विचार करें। 1.31 की आपेक्षिक परिशुद्धता (न्यूनतम परिशुद्ध संख्या) 131 में एक भाग अथवा लगभग 8 भाग प्रति हज़ार (प्रायः संक्षेप में पी.पी.टी. (ppt) कहते हैं। उत्तर 66.84 की भाँति नहीं लिखना चाहिए क्योंकि 6684 में एक भाग जो कि लगभग 0.1 पी.पी.टी. के तुल्य होता है, से अत्यन्त अधिक परिशुद्धता लगती है। यदि उत्तर को 66.8 के रूप में लिखें तो परिशुद्धता 668 में एक भाग अर्थात् 1.5 पी.पी.टी. जो 1.31 की परिशुद्धता के तुल्य है, प्राप्त होता है। अतः हमने परिणाम को 66.8 लिखा है (ध्यान दें कि इस तथ्य में परिणाम को 66 लिखना अशुद्ध नहीं है जिसमें आपेक्षिक परिशुद्धता 15 पी.पी.टी है जो 1.31 की परिशुद्धता के तुल्य है। ऐसी अवस्था में जहाँ दोनों उत्तर माने जा सकते हैं प्रायः व्यावहारिक ढंग से परिणाम को उतने ही सार्थक अंकों में लिखा जाता है जितनी न्यूनतम परिशुद्ध संख्या है।)

किसी उत्तर के व्यंजक में यथार्थ संख्या की उपस्थिति सार्थक अंकों की संख्या को प्रभावित नहीं करती। अन्य शब्दों में यथार्थ संख्या में अनंत सार्थक अंक होते हैं। अतः यह

$$\frac{5.28 \times 0.156 \times 3}{0.0428} = 55.7$$

दूसरे नियम के अनुसार है।

निष्कर्ष : ऊपर दिए गए सभी उदाहरणों में हमें सार्थक अंक से अधिक अंक मिलते हैं, अतः

$$\frac{5.28 \times 0.156 \times 3}{0.0428} = 55.736075$$

तीन सार्थक अंक होने के लिए हमने 55.7 के बाद आने वाली सभी संख्याओं को छोड़ दिया क्योंकि पहली छोड़ी जाने वाली संख्या (अर्थात 3) 5 से कम है।

मान लें कि व्यंजक निम्नलिखित है :

$$\frac{5.28\times0.156\times3}{0.0421} = 56.662803$$

इस तथ्य में उत्तर 56.7 लिखा जाएगा क्योंकि पहली छोड़े जाने वाली संख्या (अर्थात 6) 5 से अधिक है। इस प्रक्रिया को निकटन (Rounding off) कहते हैं। इसे सुविधापूर्वक संक्षेप में कहा जाता है।

यदि ली जाने वाली अन्तिम संख्या के बाद वाला अंक 5 से कम अथवा इसके तुल्य है, तो अंतिम संख्या को अपरिवर्तित छोड़ दिया जाता है। यदि यह अंक 5 से बड़ा है तो ली जाने वाली अन्तिम संख्या में एक बढ़ा दिया जाता है।

1.1.2 एस.आई. मात्रक

अक्सर हम दूरी को किलोमीटर, भार को किलोग्राम तथा समय को घन्टों में प्रकट करते हैं। पूर्व समय में एक ही मात्रा के लिए अनेक मात्रक प्रयोग किये जाते थे। उदाहरणार्थ दूरी मीलों, फरलांगों, फुटों आदि में बताई जाती थी, भार पाऊंडों, सेरों, छटाकों आदि में मापा जाता था। भिन्न व्यवसायों में सामान्यत: भिन्न मात्रक प्रयुक्त होते हैं। अत: जौहरी तोले तथा माशो का प्रयोग करते हैं। अधिक प्रकार के मात्रकों के प्रयोग से जटिलता तथा अस्पष्टता बढ़ती है।

जैसे-जैसे विज्ञान मात्रात्मक होता गया, वैज्ञानिकों ने एक समानता का न होना एक बड़ी कमी पाया, उन्होंने यह भी पाया कि अधिकतम प्रचलित पद्धतियां कठिन हैं। (उदाहरणार्थ 1 मील = 1760 गज, 1 गज़ = 3 फुट, 1 फुट = 12 इंच)। 1791 में फ्रांस की विज्ञान अकादमी ने एक नई साधारण प्रणाली निकाली जिसे मीट्रिक प्रणाली कहते हैं, तथा जिसे शीघ्र ही पूरे विश्व के वैज्ञानिकों ने स्वीकार कर लिया। समय के बीतने के साथ अधिकांश प्रशासनों ने वैज्ञानिक प्रणाली के लाभों को जाना तथा इस प्रणाली को अपनाना शुरू कर दिया। भारत ने मिट्रिक प्रणाली 1957 में अपनाई। आज विश्व के अधिकांश लोग इस प्रणाली का प्रयोग करते हैं।

मीट्रिक प्रणाली एक दशमलव प्रणाली है। भौतिक मात्रा में विभिन्न मात्रक एक दूसरे से 10 के घात से सम्बन्धित हैं। विभिन्न घात पूर्वलग्न से सूचित किए जाते हैं। उदाहरणार्थ लम्बाई का मात्रक मीटर है। (क्या आप ने खेल कूद में 100 मीटर की तेज दौड देखी अथवा सुनी है ?) एक छोटा मात्रक सेंटीमीटर (10^{-2} मीटर) तथा बड़ा मात्रक किलोमीटर (10^3 मीटर) है क्योंकि 1 मीटर = 100 सेंटीमीटर तथा 1 किलोमीटर = 1000 मीटर। इसमें हम केवल दशमलव स्थान बदल कर अंतरा रूपान्तरण कर सकते हैं (276 cm=2.76 m, 2991 m=2.991 km)। 276 इंचों को फुटों में तथा 1.342 गजों को मीलों में बदलने की प्रक्रिया से इसकी तुलना करें तथा इसकी सुविधा को जानें।

यद्यपि वैज्ञानिकों ने मीट्रिक प्रणाली को तुरन्त मान लिया, यह पाया गया कि समान मात्रा के लिए कई मीट्रिक मात्रक प्रयोग में लाए गए। अक्तूबर 1960 में तोल और मापों की सामान्य सभा (Geneal Conference) ने इस मात्रकों की अन्तर्राष्ट्रीय प्रणाली को अपनाया। इसे सामान्यतया एस.आई (SI) मात्रक के पश्चात् कहते हैं। (फ्रांस के "मात्रक की अन्तर्राष्ट्रीय प्रणाली" *System International d' units*)। आजकल एस.आई. (S.I.) मात्रकों को हर जगह के सभी वैज्ञानिक मानते हैं।

एस.आई. में सात मूल मात्रक हैं (सारणी 1.1) जिनसे सभी अन्य मात्रक व्युत्पन्न होते हैं। मानक पूर्वलग्न सारणी 1.2 में दिये गये हैं जिनसे हम मूल मात्रकों को बढ़ा अथवा घटा सकते हैं।

सारणी 1.1

सात मूल इकाइयाँ

(THE SEVEN BASIC UNITS)

मात्रा	इकाई	प्रतीक
लम्बाई	मीटर	m
द्रव्यमान	किलोग्राम	kg
समय	सैकेंड	s
ताप	केल्विन	K
पदार्थ की मात्रा	मोल	mol
विद्युत धारा	ऐम्पीयर	A
ज्योति तीव्रता	कैंडेला	cd

सारणी 1.2

किसी इकाई के माप को घटाने अथवा बढ़ाने हेतु मानक पूर्वलग्न

(THE STANDARD PREFIXES FOR REDUCING OR ENLARGING IN SIZE OF ANY UNIT)

गुणांक	पूर्वलग्न	प्रतीक
10^{18}	एक्सा	E
10^{15}	पेटा	P
10^{12}	टेरा	T
10^{9}	गिगा	G
10^{6}	मेगा	M
10^{3}	किलो	k
10^{2}	हैक्टो	h
10	डेका	da
10^{-1}	डेसी	d
10^{-2}	सेंटी	c
10^{-3}	मिली	m
10^{-6}	माइक्रो	μ
10^{-9}	नैनो	n
10^{-12}	पिको	p
10^{-15}	फेम्टो	f
10^{-18}	एटो	a

संहति, लंबाई तथा समय के मात्रक अधिक प्रचलित हैं क्योंकि हम फल तथा सब्जी किलोग्राम (अथवा ग्राम) में खरीदते हैं, ऊंचाई तथा दूरी को मीटर (अथवा किलोमीटर) में मापते हैं तथा अवधि सेकन्डों (अथवा मिनटों, घंटों) में मापते हैं। ताप का मात्रक भी प्रचलित है। जिससे शरीर का ताप रोग की अवस्था में मापा जाता है अथवा हम अधिकतम तथा न्यूनतम दैनिक ताप के बारे में समाचार पत्रों में पढ़ते हैं। प्रायः हम दैनिक जीवन में सेल्सियस स्केल का प्रयोग करते हैं (शरीर का सामान्य ताप 37°C (सेंटीग्रेड) होता है, गर्मी के दिनों दिल्ली का ताप लगभग 40°C है, इत्यादि)। एस.आई मात्रकों में ताप को केल्विन (K) में बताया जाता है। इस मात्रक का नाम प्रसिद्ध ब्रिटिश वैज्ञानिक, लार्ड केल्विन के नाम के सम्मान में रखा गया है। सेल्सियस स्केल से केल्विन में परिवर्तन करने के लिए सेल्सियस स्केल के ताप में 273.15 (कम यथार्थ ढंग से 273) जोड़ा जाता है। अतः 0°C ताप 273.15 K के संगत है। शरीर का ताप केल्विन स्केल पर लगभग 310 K है तथा 300 K ताप लगभग 27°C के संगत है। ध्यान दें कि परिपाटी अनुसार केल्विन स्केल पर ताप को दर्शाने के लिये प्रतीक (°) का प्रयोग नहीं होता है।

1.1.3 विमीय विश्लेषण (Dimensional Analysis):

सात मूल राशियों से व्युत्पन्न हुई कई राशियाँ जैसे क्षेत्रफल, आयतन, दाब, बल आदि मिलती हैं। ऐसी राशियों के मात्रक निकालने के लिए पहले उन्हें मूल राशियों के पदों में लिखते हैं और फिर मूल मात्रकों का प्रयोग करते हुए इनके मात्रक प्राप्त कर लेते हैं। अतः यदि आयत की एक पार्श्व को मीटर (m) में बताते हैं तो क्षेत्रफल मीटर ^{2} में बताया जाएगा। इसी प्रकार गति (अथवा वेग) दूरी/समय है। अतः मात्रक m/s अथवा ms^{-1} है। त्वरण का मात्रक ms^{-2} है तथा बल (द्रव्यमान × त्वरण) का kg ms^{-2} है। कुछ व्युत्पन्न हुए सामान्य मात्रक सारणी 1.3 में दिए गए है।

सारणी 1.3

कुछ सामान्य व्युत्पन्न मात्रक
(SOME OF THE COMMON DERIVED UNITS)

मात्रा	मात्रा की परिभाषा	मात्रक
क्षेत्रफल	लम्बाई वर्ग	m^2
आयतन	लम्बाई घन	m^3
घनत्व	द्रव्यमान प्रति मात्रक आयतन	Kg/m^3
गति	प्रति मात्रक समय तय की गई दूरी	m/s
त्वरण	गति में प्रति मात्रक समय परिवर्तन	m/s^2
बल	द्रव्यमान गुना पदार्थ का त्वरण	$kg\ m/s^2$ (= न्यूटन, N)
दाब	बल प्रति मात्रक क्षेत्रफल	$kg/(m.s^2)$ (=पास्कल, Pa)
ऊर्जा	बल गुना तय की दूरी	$kg\ m^2/s^2$ (= जूल, J)

प्राय: यह अनिवार्य होता है कि मात्रकों के एक समुच्चय को दूसरे में परिवर्तित किया जाए। ऐसा करने के लिए विभिन्न चरणों की प्रक्रिया नीचे दिखाई गई है।

मान लो हम 5.0 मिनटों को सेकण्डों में लिखना चाहते हैं। हम जानते है कि

$$1 \text{ मिनट} = 60 \text{ सेकण्ड}$$
$$\therefore 1 = \frac{60s}{1min}$$

ध्यान दें कि बाईं ओर एक अविम मात्रा है क्योंकि दाहिनी ओर समय को समय से विभाजित किया गया है। अब

$$5.0 \text{ मिनट} = 5.0 \text{ मिनट} \times 1 = 5.0 \text{ मिनट} \times \frac{60 \text{ सेकण्ड}}{1 \text{ मिनट}} = 300 \text{ सेकण्ड}$$

मात्रकों को स्पष्ट लिखने का लाभ प्रत्यक्ष है। मात्रक मिनट एक दूसरे से कट जाता है तथा मात्रक सेकण्ड शेष रह जाता है। यदि हम ने रूपानतरण अशुद्ध लिखा होता, उदाहरणार्थ,

$$5.0 \text{ min} = 5.0 \text{ min} \times 5.0 \text{ min} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = \frac{1 \text{ (min)}'}{12 \text{ s}}$$

तो अशुद्धि का तुरंत पता लग जाता है। आपको सुझाव दिया जाता है कि मात्रकों तथा मात्रक रूपांतरण गुणाकों को यथार्थ लिखें, ताकि अशुद्धियां हट सकें। कई मात्रा जैसे, बल, दाब, ऊर्जा आदि को सामान्यत. उनके अपने मात्रकों के पदों में निश्चित किया जाता है जो मूल मात्रकों के पदों में बताए जाते है। इन मात्रकों के बारे में जानना आवश्यक है। यह भी अनिवार्य है कि उनके परिमाण के बारे में जाना जाए, जैसेहम समझते हैं कि 1 किलोमीटर दूरी कितनी है अथवा 1 घन्टा कितने समय का अन्तराल बताता है।

बल : बल का एस.आई (S.I.) मात्रक न्यूटन है ($1N=1 \text{ kg ms}^{-2}$)। इस मात्रक के माप के बारे में समझने के लिए मान लें कि 1 kg का द्रव्य हाथ में है (लगभग 5 औसत माप के सेवों के तुल्य)। इसको पकड़ने के लिए जो बल चाहिये वह लगभग 10N के तुल्य होगा क्योंकि यदि 1 kg के द्रव्यमान को छोड़ा जाए तो वह 9.8 ms^{-2} के त्वरण अर्थात् 9.8 kg ms^{-2} (=9.8N) के बल से गिरेगा। दूसरे शब्दों में, 1N बल 100 ग्राम द्रव्यमान को स्थिर रखने के लिए चाहिए।

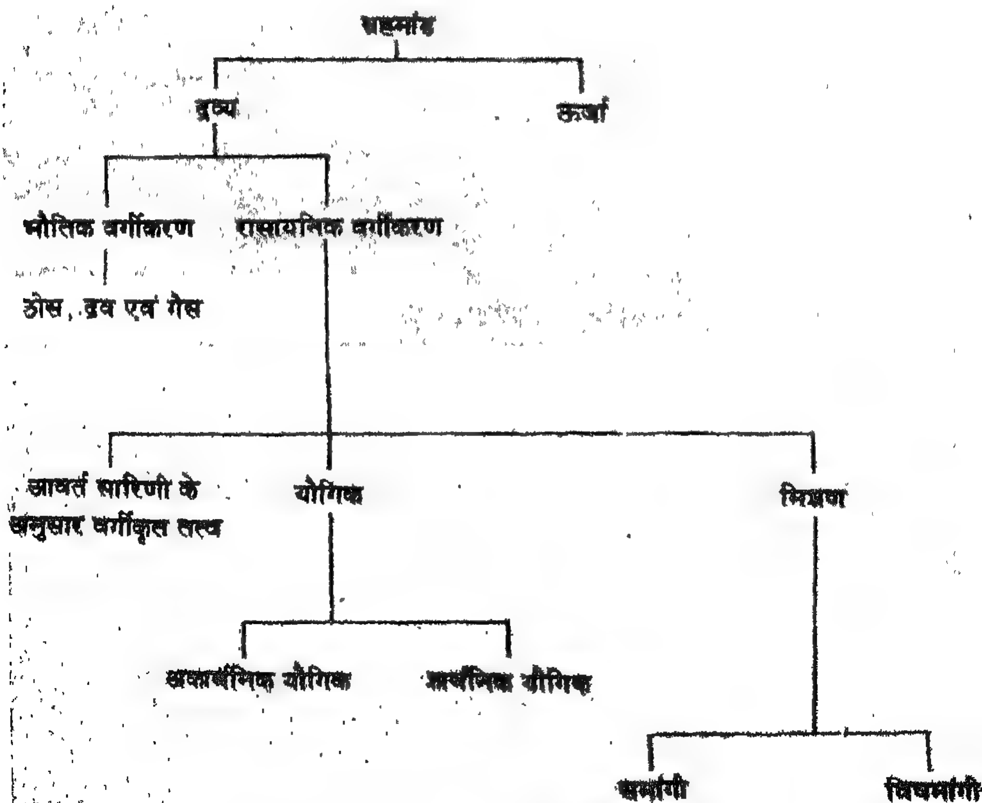
दाब : एस.आई. मात्रक पास्कल है, जिसे 1 N के बल को 1 m^2 के क्षेत्र मे लागू कर के परिभाषित किया जाता है। एक लोकप्रिय मात्रक एटमास्फियर (atm) है। 1 atm 101.325 k Pa के बराबर है। लगभग अनुमान के लिए हम $1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ले सकते हैं। इस मात्रक को समझने के लिये याद करें कि 760 mm ऊँचे पारे के स्तम्भ (Column) का दाब 1 atm होता है।

ऊर्जा : जूल (1 J=1 Nm) ऊर्जा की एस.आई. मात्रक है। यह 1 N के बल को 1m तक विस्थापित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा के रूप में परिभाषित की जाती है। यदि हम 1 kg के द्रव्यमान को 1m तक

उठायें तो हम लगभग 10 जूल ऊर्जा लगा रहे हैं। रसायन विज्ञान के पुराने ढंग से ऊर्जा को k cal mol^{-1} अर्थात् किलो कैलोरी/मोल के रूप मे बताया गया है। जूल मे ऊर्जा के आंकडो को 4.184 से गुणा कर kJ mol^{-1} में असानी से परिवर्तित किया जाता है।

1.2 द्रव्य का रासायनिक वर्गीकरण

यह एक अद्‌भुत तथ्य है कि पूरा ब्रह्मांड दो प्रकार की सत्ता (Entity)—द्रव्य तथा ऊर्जा से बना है। द्रव्य को पहचानना सरल है क्योंकि यह स्थान घेरता है तथा इसमें द्रव्यमान होता है। इसके अनेक उदाहरण दिए जा सकते हैं (जैसे मकान, पेड़, पशु आदि) क्योंकि हम भौतिक पदार्थों से घिरे हुए हैं। ऊर्जा का विचार अधिक सूक्ष्म है, परन्तु हम ऊर्जा के प्रभाव को उतनी ही सुविधा से अनुभव कर सकते हैं जितना कि हम द्रव्य को देख सकते हैं। रोशनी तथा ताप दोनों ऊर्जा के कई रूपों में से हैं जिन से हम सब परिचित हैं।



चित्र 1.1 पदार्थों का वर्गीकरण

विभिन्न प्रकार का द्रव्य पदार्थों से बना है। रसायन विज्ञान, विज्ञान की वह शाखा है जिससे पदार्थों के संयोजन तथा संरचना के बारे में पता लगता है। विशेष अवस्थाओं मे पदार्थों के संयोजन में परिवर्तन होता है तथा इसे रासायनिक क्रिया कहते हैं। अभिक्रियाओं का अध्ययन रसायन विज्ञान का एक अनिवार्य भाग है।

प्रकृति में मिलने वाले पदार्थ या तो अकेले पदार्थ हैं अथवा इनमें दो या दो से अधिक पदार्थ रहते हैं। प्रतिदर्श जिसमें केवल एक ही पदार्थ है, उसे शुद्ध पदार्थ कहते हैं। प्रतिदर्श जिसमें एक से अधिक पदार्थ हैं, उन्हें मिश्रण कहते है तथा ये शुद्ध नहीं होते हैं। शुद्ध पदार्थ दो प्रकार के होते हैं—तत्व तथा यौगिक। मिश्रण भी दो प्रकार के होते हैं। विषमांग मिश्रण वे हैं, जिनमें अवयव दिखाई दें, जबकि समांग मिश्रणों में अवयव इतनी अच्छी प्रकार मिले होते हैं कि वे दूरदर्शी से भी दिखाई नहीं देते तथा प्रतिदर्श का एक समान संघटन होता है।

उपरोक्त वर्णन चित्र 1.1 में संक्षिप्त रूप से दिया गया है। यह द्रव्य के रासायनिक वर्गीकरण का आधार है। रसायन विज्ञान में लाभदायक वर्गीकरण की एक अन्य प्रणाली में द्रव्य को (i) गैसों (ii) द्रवों तथा (iii) ठोसों में वर्गीकृत किया गया है। इसके बारे में हम तीसरे एकक में वर्णन करेंगे।

1.2.1 मिश्रण, यौगिक तथा तत्व

अभी तक बताये गये भिन्न पदों को ठीक प्रकार समझने के लिए हमें पदार्थ का अच्छा ज्ञान होना चाहिए। पदार्थ अपने गुणों से पहचाना जाता है। अतः प्रत्येक पदार्थ में अभिलाक्षणिक गुणों (Characteristic Properties) का एक समुच्चय होता है जो इसे हर दूसरे पदार्थ से विभेदित करता है कुछ सामान्य गुण गलनांक, क्वथनांक, घुलनशीलता, रंग तथा गंध हैं। उदाहरणार्थ, शुद्ध जल 273 K पर जमता है तथा 373 K एवं एक ऐटमौस्फियर दाब पर खौलता है। गलनांक तथा क्वथनांक पानी को अभिलाक्षणित करते हैं क्योंकि किसी और पदार्थ में इनके यह मान नहीं होते। इसी प्रकार हाइड्रोजन सल्फाइड अपनी दुर्गंध से पहचानी जाती है तथा कॉपर सल्फेट अपने सुन्दर नीले रंग से जाना जाता है। इस प्रकार के गुणों को भौतिक गुण कहते हैं क्योंकि इन गुणों को निर्धारित करने के लिये या तो पदार्थ की अवस्था बिलकुल नहीं बदलती, अथवा केवल इसकी भौतिक अवस्था बदलती है (उदाहरणार्थ बर्फ पिघलने पर ठोस अवस्था से द्रव में परिवर्तित होती है)। पदार्थ अन्य प्रकार के रासायनिक गुण, भी देता है जिससे पदार्थ के संयोजन में अंतर मिलता है। इसके कुछ उदाहरण हैं: गर्म करने पर चीनी का झुलसना (Charring), विद्युत प्रवाह करने पर पानी का अपघटन (Decomposition), लोहे का जंग लगना (Rusting)। संक्षेप में, हर पदार्थ में अभिलाक्षणिक भौतिक तथा रासायनिक गुण होते हैं जो पदार्थों को अभिनिर्धारित करते हैं तथा एक पदार्थ को दूसरे से विभेदित करने में सहायक है।

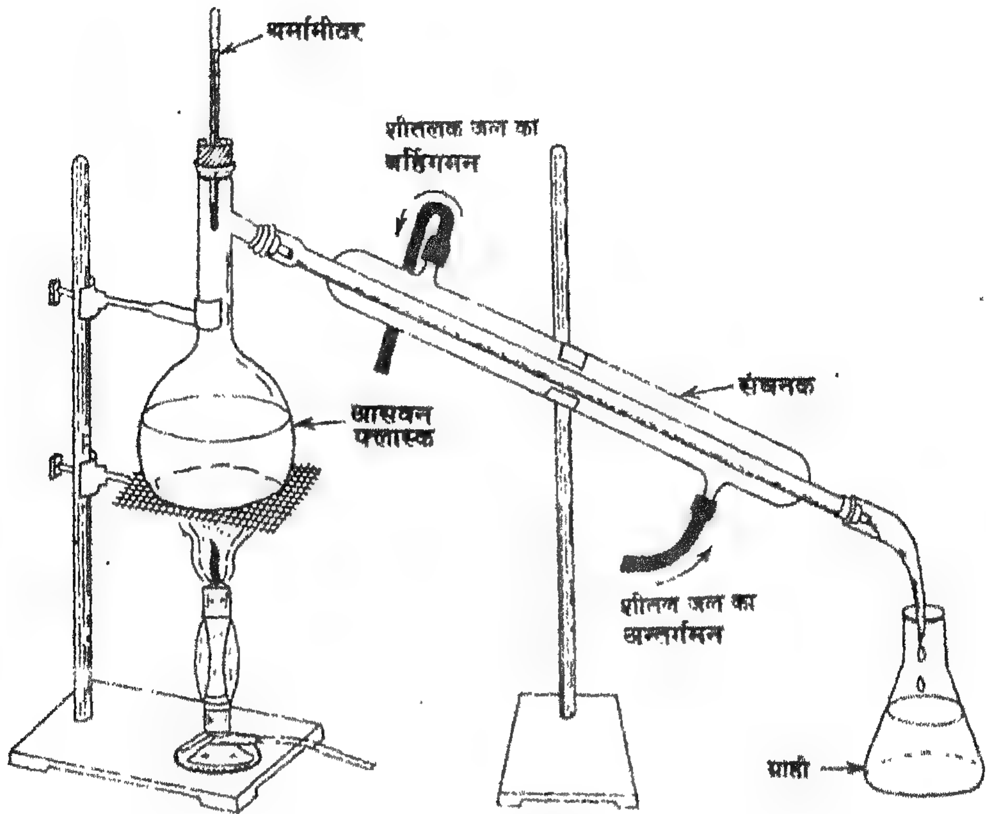
अधिकांश द्रव्य शुद्ध पदार्थ नहीं, बल्कि मिश्रण होते हैं। मृदा, पत्थर, लकड़ी, हवा, जल, दूध, मिट्टी का तेल आदि सभी मिश्रण हैं, अथवा इनमें एक से अधिक पदार्थ होते हैं। मिश्रण के गुण उसके अवयवों की प्रकृति तथा मात्रा पर निर्भर करता है। इस तथ्य को समझने के लिए आप जल के साथ एक साधारण प्रयोग कर सकते हैं।

प्रयोग : नल के पानी के [illegible] निस्वाद होने पर ध्यान दें। [illegible] आएगा। इसके अतिरिक्त इसके [illegible] मात्रा पर निर्भर करता है। [illegible] हैं तथा ये गुण परिवर्ती हैं क्योंकि मिश्रण का [illegible]

एक लवण का घोल एकसमांगी घोल का उदाहरण है [illegible] प्रतिदश का संघटन एक समान है। (इस घोल की बूंदें [illegible] और ध्यान देने योग्य बात है कि हम लवण के घोल में आंख से अथवा [illegible] एकसमांगी ठोस अथवा गैस की अवस्था में भी मिलते हैं। जेवर बनाने में प्रयुक्त [illegible] साथ ठोस घोल बनाता है जब कि हवा एक गैसीय घोल है।

विषमांगी घोल के घटक एकसमान बटे नहीं होते। ऐसे मिश्रणों [illegible] होते। कुछ मिश्रणों, जैसे कंक्रीट में, भिन्न घटक, जैसे रेत तथा सीमेंट, आंख से देखे जा सकते हैं। [illegible] दूध समांगी लगता है, यह वास्तविक रूप में एक विषमांगी घोल है। [illegible] साफ द्रव में निलंबित दिखाई देती है।

चित्र 1.2 (अ) फिल्टरन



1.2 (क) आसवन

मिश्रण का पृथक्करण : हम कैसे जान सकते हैं कि लिया गया प्रतिदर्श मिश्रण अथवा शुद्ध पदार्थ है। यदि हम एक लवण के घोल को खौलाएं तो देखेंगे कि खौलने का ताप स्थिर नहीं रहता। ऐसा इसलिए होता है, क्योंकि पानी के वाष्पन से मिश्रण का संघटन परिवर्तित होता है तथा इसलिए इसके खौलने का ताप भी बदलता है। यदि शुद्ध पानी के प्रतिदर्श को खौलाया जाय तो क्वथनांक स्थिर रहता है क्योंकि पानी के आयनीकरण से बचे हुए द्रव के संघटन पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता। इससे पता लगता है कि किसी पदार्थ के किसी अभिलाक्षणिक गुण को लेकर बताया जा सकता है कि यह शुद्ध है अथवा नहीं। यदि यह शुद्ध नहीं है, तो कैसे इसे शुद्ध कर सकते हैं ? (अथवा मिश्रण का किस प्रकार पृथक्करण किया जा सकता है ?) एक बार फिर अभिलाक्षणिक गुण काम में आते हैं। लवण के घोल में पानी तथा लवण के क्वथनांक अत्यंत भिन्न होते हैं। इस प्रकार पानी को खौलाने पर अथवा आसवन (Distillation) करने पर लवण शेष रह जाता है। इसी प्रकार लवण तथा मिर्च के मिश्रण को पृथक करने के लिए इस तथ्य का प्रयोग किया जाता है कि लवण पानी

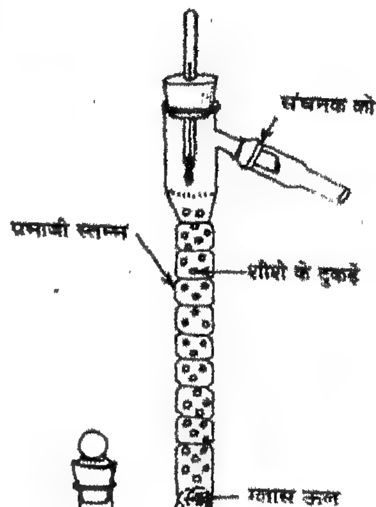
में विलेय है, परन्तु मिर्च अविलेय है। मिश्रण को पानी में घोल कर छानने पर मिर्च फिल्टर पत्र पर रह जाएगा तथा लवण का घोल बीकर में आ जायेगा। इसमें से लवण को प्राप्त करने के लिये पानी को खौलाकर हटाया जाता है। इस प्रकरण में हमने घुलनशीलता के अन्तर द्वारा पृथक्करण किया।

पृथक्करण (अर्थात् शुद्धिकरण) रसायन में एक आवश्यक प्रचालन (Operation) है। प्रत्येक रसायनज्ञ जो पदार्थों का प्राकृतिक रूप में प्रयोग करता है, उसे एक अथवा अधिक विधियों द्वारा पदार्थों को शुद्ध करना पड़ता है। क्योंकि किन्हीं दो पदार्थों के सभी गुण एक समान नहीं होते, कोई विधि ऐसी लेनी चाहिए जिसमें किसी एक विशेष गुण के अन्तर का लाभ उठाया जा सकता है। उपरोक्त उदाहरणों में छानने का उपयोग हुआ (जहां घुलनशीलता का अन्तर है) तथा आसवन (क्वथनांक के अन्तर पर आधारित) का प्रयोग हुआ। ये मिश्रण के पृथक्करण की सामान्य विधियां हैं। कुछ अन्य सामान्य विधियां निम्न हैं।

प्रभाजी आसवन (Fractional Distillation) : पूर्व बताया गया साधारण आसवन क्वथनांक के पर्याप्त अन्तर होने पर लाभदायक है। जब मिश्रण के घटकों को ताप के कम अन्तर पर खौलाते हैं, तो प्रभाजी आवसन की प्रविधि का प्रयोग होता है। अशुद्ध पेट्रोलियम इस विधि से भिन्न प्रभाजकों जैसे गैसोलीन, स्नेहक तेल, मिट्टी का तेल, डीजल आदि में विभक्त हो जाता है।

निष्कर्षण (Extraction) : लवण तथा मिर्च के मिश्रण में से लवण को निकालने के लिए पानी काम में आता है क्योंकि लवण घुलित होता है परन्तु मिर्च नहीं। जब हम काफी अथवा चाय बनाते हैं तो पानी काफी के दानों तथा चाय की पत्ती में से सुगंध ले लेता है। इसी प्रकार, अल्कोहल द्वारा वैनीलीन (वैनीला सुगंध) वैनीला बीन से मिलता है।

गुरुत्व पृथक्करण (Gravity Separation) : इस विधि का आधार घनत्व का अन्तर है। गेहूं की कटाई जिसमें हल्का भूसा उड़ जाता है तथा भारी गेहूँ के दाने रह जाते हैं, अपमार्जक क्रिया (जिसमें साबुन के बुलबुले, चमड़े, कपड़े के ऊपर की धूल के गिर्द इकट्ठे होकर उसे बहा ले जाते हैं) तथा सोने का अभिनमन (जिसमें अधिक घनत्व वाले सोने के कण तह पर बैठ जाते हैं) इसके कुछ अन्य उदाहरण हैं।

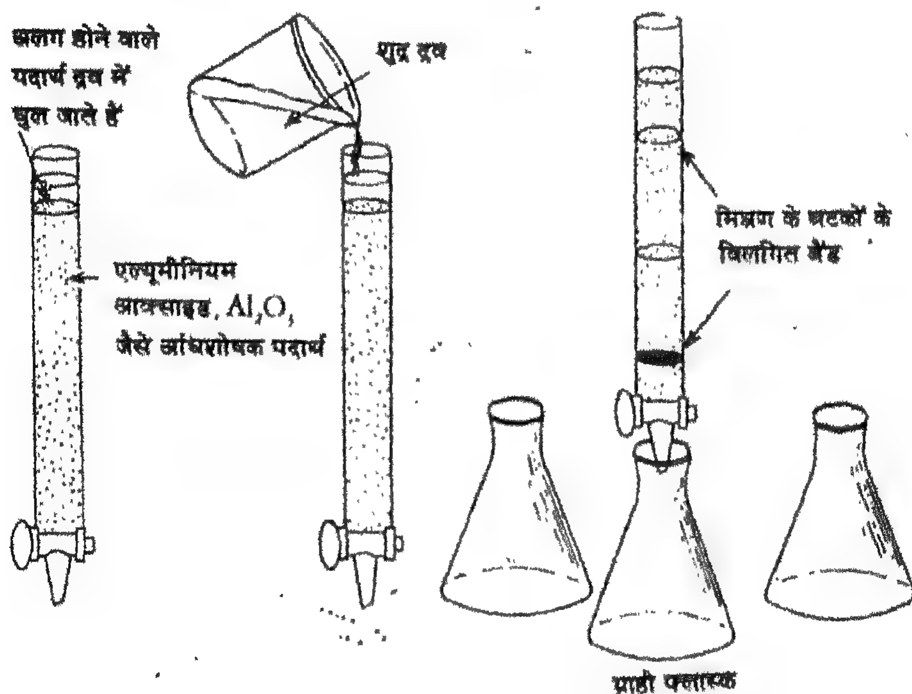




चित्र 1.2 (c) प्रभाजी आसवन

चुंबकीय पृथक्करण (Magnetic Separation) : क्योंकि लोहे की अयस्क चुंबकीय है, इसे चुंबकीय क्षेत्र द्वारा अचुंबकीय अपशिष्ट द्रव्य से पृथक किया जाता है।

उपरोक्त विधियों के अतिरिक्त कई अन्य विधियां भी प्रयोग में आती है। इनमें से कुछ निम्न हैं : वर्णलेखी (Chromatography) स्थिर तथा हिलने वाली प्रावस्था के बटवारे के अन्तर के कारण—इसका विस्तृत वर्णन एकक 18 में है, विद्युत कण-संचलन (electrophoresis), (विद्युत गतिशीलता के अन्तर के कारण), द्रुत अपकेन्द्रण (ultra centrifugation), (अपकेन्द्रण क्षेत्र में अवसादन वेग के अन्तर के कारण), विपरीत धारा बंटवारा (counter current distribution) (दो अमिश्रणीय द्रव प्रावस्थाओं में बंटवारे के अन्तर के कारण)। आप इन विधियों के बारे में अग्रगत कक्षाओं में पढ़ेंगे। चित्र 1.2 में मिश्रण के पृथक्करण की चार अधिक लोकप्रिय विधियां बताई गई हैं।



1.2 (घ) क्रोमेटोग्राफी

तत्व तथा यौगिक : जब एक शुद्ध पदार्थ अलग किया जाता है तो कैसे जाना जाए कि यह तत्व है या यौगिक है। रसायन के इतिहास में यह एक कठिन प्रश्न था। इसका उत्तर न होने से रसायन विज्ञान की वृद्धि उन्नीसवीं शताब्दी तक रुक गई।

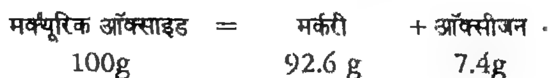
एनटोनी लेवाशिए

(ANTONI LAVOSIER)



एनटोनी लारेंट लेवाशिए सामान्यतया रसायन शास्त्र के पिता माने जाते हैं। एक धनी फ्रेंच वकील के पुत्र एन्टोनी ने कानून में स्नातक शिक्षा प्राप्त की लेकिन रसायन विज्ञान ने उनको आकर्षित कर लिया। लेवाशिए ने कई प्रकार की रासायनिक अपघटनाओं के अध्ययन में अपना पूरा जीवन व्यतीत किया। शायद वह प्रथम अग्रणी रसायनज्ञ (Leading Chemist) थे जिन्होंने मात्रात्मक मापन (Quantitative measurement) के महत्व की प्रशंसा की थी। रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारक (Reactants) तथा उत्पादों (Products) का सावधानीपूर्वक भार ज्ञात कर उन्होंने द्रव्यमान संरक्षण के नियम (Law of conservation of mass) का प्रतिपादन किया था। लेवाशिए दहन अपघटना (phenomenon of combustion) की आधारशिला रखी और कई खोजें कीं। लेवाशिए ने यह स्थापित किए कि वायु, ऑक्सीजन (दहन में सहायक) तथा नाइट्रोजन (दहन विरोधी) से मिलकर बनी होती है। फ्रांस का यह महान सुपुत्र फ्रांसीसी क्रान्ति का शिकार बना। इस क्रान्ति में वे गिरफ्तार हुए तथा उनका सिर काट कर अलग कर दिया गया। भौतिकशास्त्री एम.ए. लाप्लास, जो लेवाशिए के समकालीन थे, ने यह टिप्पणी की कि "लेवाशिए को समाप्त करने में एक मिनट लगा लेकिन उसके जैसा व्यक्तित्व बनाने में हजारों वर्षों का समय लगेगा।"

इसका समाधान महान फ्रांसीसी रसायनज्ञ एन्टोनी लेवाशिए ने किया जिन्हें सही रूप में रसायन विज्ञान का पिता मानते हैं। लेवाशिए ने बताया कि कैसे किसी पदार्थ की अभिक्रिया से पूर्व अथवा पश्चात तौलने से कई रासायनिक घटनाओं को समझने की एक सुदृढ़ विधि मिलती है। लेवाशिए के विचारों को समझने के लिए निम्न अभिक्रिया पर ध्यान दें जो सुविधापूर्वक प्रयोगशाला में की जा सकती है।



मर्क्यूरिक ऑक्साइड	=	मर्करी	+ ऑक्सीजन
100g		92.6 g	7.4g

यह पाया गया कि मर्करी (एक रजत सफेद द्रव धातु हवा में गर्म करने पर लाल मर्क्यूरिक ऑक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। यदि मर्क्यूरिक ऑक्साइड को और अधिक गर्म किया जाये तो यह पुन: मर्करी में परिवर्तित हो जाता है। मापे गए भार बताते हैं कि मर्करी का भार मर्क्यूरिक ऑक्साइड के भार से कम है। इसका अर्थ हुआ कि मर्क्यूरिक ऑक्साइड एक यौगिक है जो किसी साधारण पदार्थ में विभाजित हो सकता है। यह समझना चाहिए कि पदार्थ का भार इसकी मरग्गना को बताना है। यदि अभिक्रिया से पदार्थ का भार घटता है तो अभिक्रिया द्वारा मूल पदार्थ का विभाजन हुआ है। इसलिए मूल पदार्थ अवश्य यौगिक ही होगा।

फिर भी उपरोक्त अभिक्रिया पारे अथवा ऑक्सीजन की प्रकृति के बारे में नहीं बताती। यदि पारे से ऐसी कोई क्रिया हो सकती जिससे उत्पाद का भार पारे के भार से कम हो, तो अभिक्रिया पारे के विभाजन में सफल हुई है तथा पारे को एक यौगिक के रूप में माना जाएगा। परन्तु आज तक ऐसी कोई क्रिया नहीं मिली। पारे का आगे विभाजन न होना बताता है कि यह एक तत्व है।

इस विधि द्वारा तत्वों को पहचानना ठीक नहीं। यह कहना कि पारा आज तक विभाजित नहीं हुआ, इसका अर्थ यह नहीं कि आने वाले समय में भी ऐसी अभिक्रिया नहीं मिल सकती। यदि भविष्य में ऐसा संभव हुआ है तो पारे का तत्व होना गलत होगा। यह एक कठिनाई है। वास्तव में रसायन के प्रारंभिक विस्तार में कई उदाहरण है जिनमें तत्व माना गया पदार्थ बाद में यौगिक पाया गया क्योंकि एक ऐसी अभिक्रिया मिली जो इसे विभाजित कर सकती थी। उदाहरणार्थ पानी को तत्व माना जाता रहा जब तक सर हम्फ्री डेवी ने इसमें विद्युत धारा प्रवाह करके इसका विभाजन नहीं किया। इसी प्रकार लाइम को तब तक तत्व माना गया जब तक यह नहीं पाया गया कि यह उच्च ताप विद्युत भट्ठी में विभाजित किया जा सकता है। इसलिए यह सत्य है कि किसी पदार्थ का तत्व होना इस विधि से निश्चित नहीं होता। परमाणु सिद्धांत के विकास के पश्चात एक एकान्तर विधि संभव हुई जो इसके अन्त में दी गई है। अब यह कह सकते हैं कि तत्व यह है जिसमें एक ही प्रकार के परमाणु हों तथा यौगिक में एक से अधिक प्रकार के परमाणु मिलते हैं। इस कसौटी को ठीक ढंग से लागू कर सकते हैं। सभी शुद्ध पदार्थ तत्व तथा यौगिक में बांटे जा सकते हैं तथा इसके तत्व अथवा यौगिक होने में अब कोई संशय नहीं।

यह अद्भुत तथ्य है कि पूरा विश्व लगभग केवल 100 तत्वों से बना है। इनमें से 92 प्रकृति में मिलते हैं तथा शेष मनुष्य द्वारा बनाए गए हैं। ये तत्व सभी द्रव्यों के बनाने के आधार हैं। तथा भिन्न प्रकार से मिलकर अनेकानेक यौगिक बनाते हैं जिन्हें हम अपने सब ओर देखते हैं। यह स्थिति ऐसी है जैसी भाषा में। उदाहरणार्थ अंग्रेजी भाषा में केवल 26 अक्षर होते हैं जो इस भाषा के इमारती खंड हैं। इन अक्षरों को मिलाकर अनगिनत शब्द बन सकते हैं। जैसे स्वर a, e, i, o, u व्यंजनों की अपेक्षा अधिक बार प्रयुक्त होते हैं, इसी प्रकार कार्बन, आक्सीजन, नाइट्रोजन, हाइड्रोजन प्रकार के तत्व अन्य तत्वों की अपेक्षा अधिक यौगिक बनाते हैं। वास्तव में कार्बन के यौगिक इतने अधिक तथा विशेष वर्ग में है कि पूरी कार्बनिक रसायन कार्बन के यौगिकों के अध्ययन के बारे में है।

परमाणुओं का आविष्कार कितना महत्त्वपूर्ण है ?

(HOW IMPORTANT IS THE DISCOVERY OF ATOMS)

संयुक्त राज्य अमेरिका के नोबेल पुरस्कार विजेता, प्रोफेसर रिचार्ड फिनमैन ने कहा है कि यदि किसी प्रलय में सम्पूर्ण वैज्ञानिक ज्ञान नष्ट होने वाले हों और केवल एक वाक्य आने वाले जीवों की दूसरी पीढ़ी तक पहुँचाना हो, तो कम से कम शब्दों में अधिक से अधिक सूचना देने वाला, वह कौन सा कथन होगा ? मैं यह विश्वास दिलाता हूँ कि यह परमाणु परिकल्पना (Atomic Hypothesis) ही होगी कि सभी वस्तुएं परमाणुओं से मिलकर बनी होती हैं। यदि थोड़ा अनुमान तथा तर्क का प्रयोग किया जाए तो इस एक वाक्य में संसार के बारे में प्रचुर मात्रा में सूचना है।

1.3 रासायनिक संयोग के नियम तथा डाल्टन का परमाणु सिद्धांत

अभिक्रियाएं रसायन का सार हैं। धातुओं का निष्कर्षण, तेलों का शुद्धिकरण, औषधियों का बनाना, रसायनज्ञों की भिन्न प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएँ करने की क्षमता पर निर्भर करती हैं। अभिक्रियाओं का अध्ययन रसायन का आवश्यक क्षेत्र है। किसी अभिक्रिया की कई अभिमुखता होती है जैसे अभिक्रिया की दर, अभिक्रिया में शोषित/निकलने वाली ऊर्जा, अभिक्रिया की क्रियाविधि आदि। ये विषय विभिन्न एककों में बताए जाएँगे। इस खंड में हम अभिक्रिया के भार तथा आयतन संबंधों पर ध्यान देंगे। ऐतिहासिक दृष्टि से यह विषय अत्यंत अनिवार्य था क्योंकि इसने हमारी वर्तमान परमाणुओं तथा अणुओं की धारणा की पुष्टि की।

द्रव्य का परमाणु सिद्धान्त समझना कठिन है क्योंकि परमाणु देखे नहीं जा सकते। परमाणुओं का स्थायित्व तर्क द्वारा सिद्ध होता है। कई विचार ऐसे हैं जिन्हें समझना कठिन है। क्योंकि सारा आधुनिक विज्ञान परमाणु की धारणा पर निर्भर है, इसलिए यह अनिवार्य है कि हर प्रयास द्वारा इसे पूर्णतया समझा जाए। भौतिक विज्ञान तथा जीव विज्ञान में परमाणु के ज्ञान बिना ही वृद्धि होती रही, परन्तु रसायन विज्ञान में परमाण्वीय परिकल्पना के ज्ञान के पश्चात् ही वृद्धि हुई। रासायनिक संयोग के नियम अनिवार्य हैं, क्योंकि वे परमाणु के अस्तित्व का पहला वैज्ञानिक प्रमाण प्रस्तुत करते हैं।

1.3.1 एक साधारण अनुरूपता

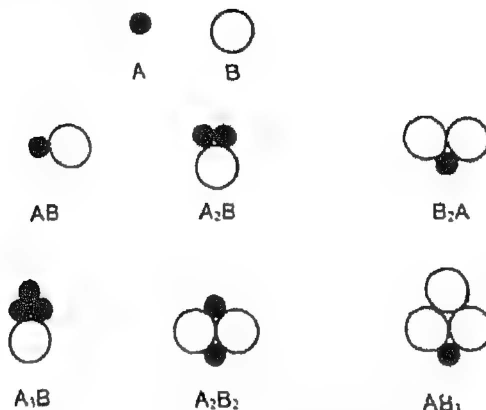
क्योंकि परमाणु केवल एक अमूर्त विचार है, यह लाभदायक होगा यदि हम समस्या का समाधान करने के लिए इसका विश्लेषण आरंभ करें जहां हम वस्तु को देख, छू तथा तौल सकते हैं। जो तर्क हम मानेंगे, उसे रासायनिक परिघटना में परिवर्तित कर सकते हैं, यद्यपि हम व्यक्तिगत परमाणुओं को देख, पकड़ अथवा तौल नहीं सकते हैं।

जान डाल्टन (1766-1844)



एक गरीब जुलाहे (Weaber) के पुत्र जान डाल्टन कुम्बर लैण्ड, (इंग्लैंड) में पैदा हुए थे। बारह वर्ष की उम्र से ही उन्होंने अपने जीवन को एक अध्यापक के रूप बिताना प्रारम्भ कर दिया था और 1793 में एक कालेज में गणित, भौतिक विज्ञान तथा रसायन विज्ञान पढ़ाने के लिए मैनचेस्टर छोड़ दिया। किन्तु उन्होंने शीघ्र ही इस पद से त्यागपत्र दे दिया क्योंकि अध्यापन कार्य उनके वैज्ञानिक अध्ययन में बाधा उत्पन्न कर रहा था। डाल्टन ने कभी विवाह नहीं किया। ख्याति प्राप्ति के बाद भी वे बहुत साधारण तथा विनम्र जीवन व्यतीत करते थे। प्रारम्भ के वर्षों से मृत्यु तक डाल्टन प्रत्येक दिन के मौसमीय आंकड़े (Meteoric Data) जैसे ताप, दाब समय, वर्षा की मात्रा, इत्यादि को सावधानी पूर्वक अभिलेखित (record) करते थे। डाल्टन प्रोतानोपिया (Protanopia), लाल रंग न देख पाने की विशेषता से पीड़ित थे। यह दृष्टि रोग उनके लिए मनोरंजन का साधन हो गया था। इस रोग को 'डाल्टोनियन' नाम से जाना जाता है। 1803 में डाल्टन ने परमाणु सिद्धान्त को अग्रसारित किया। उन्होंने प्रस्तावित किया कि विभिन्न तत्वों में परमाणु कम से कम पूर्ण संख्या के अनुपात में संयोग कर यौगिकों का निर्माण करते हैं। लेकिन उनको उस अनुपात, जिसमें विभिन्न परमाणु संयोग करते थे के निर्धारण की विधि नहीं ज्ञात थी। जब दो तत्व A तथा B के केवल एक यौगिक का ज्ञान हुआ, तो उन्होंने यह मान लिया कि उनका सम्भव साधारण सूत्र AB था उदाहरणार्थ, उन्होंने पानी का सूत्र OH मान लिया था। इस तरह की कल्पना के आधार पर उन्होंने सापेक्षिक परमाणु द्रव्यमान को विवेचित किया। वे सापेक्षिक परमाणु द्रव्यमान सारणी को प्रकाशित करने वाले सर्वप्रथम थे। क्योंकि यौगिकों के सूत्रों के बारे में उनकी कल्पना सदैव ठीक नहीं थी, इसलिए सारणी में भी त्रुटियाँ थीं जिनको सन 1858 में शुद्ध किया गया। फिर भी, सर्वप्रथम परमाणु सिद्धान्त को मात्रात्मक रूप देने और रसायन विज्ञान के तीव्र विकास की नींव रखने का श्रेय डाल्टन को अवश्य मिलेगा।

निम्न समस्या पर विचार करें (देखें चित्र 1.3)



चित्र 1.3 *A तथा B गेंदों के कुछ सम्भव संयोजन*

समुच्चय 1 में कई छोटे गेंद है जिनमें से प्रत्येक का भार 1 g है।
समुच्चय 2 में कई मध्यम नाप के गेंद है जिनमें से प्रत्येक का भार 5 g है।

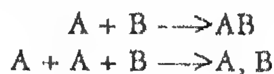
प्रयोग I : मान लें कि गेंदों में अंकुश (हुक) लगे हैं जिनसे A प्रकार के गेंद B प्रकार के गेंदों से जुड़कर एक संयुक्त निकाय AB बनाते हैं। A, B तथा AB में संहति के क्या संबंध मिलते हैं ?

(अ) यह स्पष्ट है कि यदि एक "A" तथा एक "B" अलग अलग लें, तो उनकी संहति का जोड़ 6g है। AB संयोग का भार भी 6g है। यदि हम दो "A" को दो "B" से जोड़े तो मिलने से पहले संहति 12 g तथा संयोग के पश्चात् भी 12 g होगी। अन्य शब्दों में संहति संयोग से पहले अथवा बाद में समान रहती है जब तक की प्रक्रिया में गेंद निकाले अथवा जोड़े नहीं जाते। इस परिणाम को हम संहति के संरक्षण का नियम (Law of Conservation of Mass) कहते हैं, क्योंकि यह इस तथ्य को बताता है कि संहति संयोग की प्रक्रिया में बढ़ती अथवा घटती नहीं।

(ब) यदि हम एक "AB" लें (जिसका भार 6 g है) तथा इसे खींच कर अलग करें तो यह पाया जाता है कि "B" (जिसका भार 5g है) का अंश $(5/6)\times100$ अर्थात 83.33% संहति का तथा "A" (जिसका भार 1g है) का अंश $(1/6)\times100$ अथवा 16.67% संहति का है। किसी भी "AB" प्रकार के संयोग निकाय में यही अनुपात मिलता है। इसे स्थिर संघटन का नियम (law of constant composition) कहते हैं, जो इस तथ्य को बताता है कि किसी संघटन निकाय में अवयवों के भार का अनुपात समान रहता है चाहे किसी भी प्रतिदर्श का विश्लेषण किया जाए।

प्रयोग II : मान लें कि निकाय "AB" के अतिरिक्त दो "A" गेंदों को एक "B" गेंदों से जोड़कर एक दूसरा निकाय A_2B प्राप्त होता है। A, B, AB तथा A_2B में संहति का क्या सम्बन्ध मिलता है ?

यह सुविधापूर्वक जांचा जा सकता है कि संहति के संरक्षण का नियम तथा स्थिर संघटन का नियम, दोनों निम्न प्रक्रियाओं के लिए सही हैं :



$$A + B \longrightarrow AB$$
$$A + A + B \longrightarrow A_2B$$

इसके अतिरिक्त एक रोचक नियमितता मिलती है यदि हम B की AB तथा A_2B में संहति की तुलना करें जो A की एक स्थिर संहति से संयोग करती है। A का एक ग्राम संदर्भ के रूप में ले कर यह पाया जाता है कि AB में B के 5 ग्राम चाहिए, परन्तु A_2B में 2.5 ग्राम ही चाहिए। B, की दो संहति (अर्थात 5g तथा 2.5g) एक दूसरे के सरल गुण हैं (अर्थात 2 : 1)। इसे प्रेक्षण को गुणित अनुपात का नियम (law of multiple proportion) कहते हैं। (भिन्न संयोजनों जैसे AB_2, A_4B आदि में इस प्रकार की गणना करें, जैसे चित्र 1.3 में दिखाया गया है।) जांच करें कि इन सब प्रकरणों में "B" की संहति जो "A" की एक निश्चित मात्रा से संयोग करती है वह एक दूसरे से साधारण गुणित के रूप में संबंधित हैं।

यदि आप उपरोक्त उदाहरणों के तर्क का अध्ययन करें तो यह स्पष्ट हो जाएगा कि ये तीनों नियम केवल दो लक्षणों के सीधे अनुवर्ती हैं :

1. संगुणन तथा वियोजन अन्तर्क्रियाओं में गेंदों का खंडन नहीं होता, तथा
2. सभी "A" प्रकार के गेंद समरूप हैं तथा सभी "B" प्रकार के गेंद समरूप हैं।

इसका अर्थ है जब तक यह लक्षण लागू होते हैं, तो तीनों नियम माने जाएंगे। यदि हम गेहूं तथा चावल के समरूप दाने, अथवा समरूप पत्थर तथा मार्बल लें तो यह नियम माने जायेंगे, इसमें समरूप, पदार्थों के भार का कोई अन्तर नहीं पड़ता है। संक्षेप में इन नियमों की विशेष आवश्यकताएं विविक्तता तथा सर्वसमता (discreteness and identity) है।

यदि हम ऐसी वस्तुओं के बारे में बात कर रहे हैं जिन्हें देख तथा पकड़ सकते हैं तो विविक्तता तथा सर्वसमता स्पष्ट हैं। ऐसे प्रकरणों में, तौल कर नियमों को सिद्ध किया जा सकता है, परंतु इस विचार का तर्क इतना स्पष्ट तथा साधारण है कि हम बिना प्रयोग किए इस परिणाम को मान लेते हैं। परमाणु तथा अणुओं के बारे में कुछ नहीं दिखाई देता, इसलिए हमें अप्रत्यक्ष प्रमाणों पर निर्भर रहना पड़ता है। लेवाशिए के कार्य का सबसे बड़ा तथ्य यह है कि उसने पदार्थों के तौलने को रासायनिक आचरण का सबसे शक्तिशाली ढंग बताया। डाल्टन के कार्य का महत्व यह है कि उसने दिखाया कि चूंकि संहति के संबंधों में नियमितता ऊपर दिये गए नियमों की भांति है, यह न दिखाई देने वाली विविक्तता तथा सर्वसमता है। इस प्रकार परमाणु के अस्तित्व का विचार उत्पन्न हुआ।

1.3.2 रासायनिक संयोजन के नियमों के प्रयोगात्मक आधार

आइए हम कुछ प्रयोगात्मक तथ्यों पर ध्यान दें। रासायनिक अभिक्रियायें विभिन्न प्रकार की होती हैं। भिन्न पदार्थ भिन्न परिस्थितियों में क्रिया कर के भिन्न व्युत्पन्न बनाते हैं। इतने अधिक प्रकार की क्रियाओं का अध्ययन करना संभव नहीं, जब तक हम कुछ प्रतिरूप मान कर नहीं चलते। यह पाया गया कि अभिकारकों तथा उत्पादों के संहति संबंधों में एक सुन्दर अनुरूपता है जो सभी अभिक्रियाओं में पाई जाती है।

(1) ***संहति के संरक्षण का नियम :*** हर एक रासायनिक अभिक्रिया मे संहति अभिक्रिया के पहले और बाद में समान रहती है।

(2) ***स्थिर संयोजन का नियम :*** एक ही यौगिक के सभी शुद्ध प्रतिदर्शों में सभी तत्त्व समान संहति के अनुपात में संयोजित रहते हैं। उदाहरणार्थ, पानी का एक शुद्ध प्रतिदर्श, चाहे वह कहीं से प्राप्त किया गया हो, सदा विभाजन पर 88.89% (द्रव्यमान से) आक्सीजन तथा 11.11% (द्रव्यमान से) हाइड्रोजन देता है।

(3) ***गुणित अनुपात का नियम :*** कापर तथा आक्सीजन मिल कर दो ऑक्साइड बनाते हैं। लाल क्यूप्रस ऑक्साइड तथा काला क्यूप्रिक ऑक्साइड। यदि दोनों के शुद्ध प्रतिदर्श का विश्लेषण उनमें कापर तथा आक्सीजन की मात्रा के लिये किया जाए, तो यह पाया जाता है कि लाल ऑक्साइड, में हर एक ग्राम आक्सीजन के लिए 8 g कापर उपस्थित है (अथवा संहति अनुपात कापर तथा आक्सीजन का 8 : 1 है), परंतु काले कापर ऑक्साइड में 4 ग्राम कापर हर एक ग्राम आक्सीजन के साथ उपस्थित है (अथवा संहति अनुपात 4 : 1 है)। पहली अवस्था मे में 1 g ऑक्सीजन के साथ संयोजित कापर (अथवा 8 g) दूसरी अवस्था में संयोजित कापर (अथवा 4 g.) का एक साधारण गुणित है। जब दो तत्त्व एक से अधिक यौगिक बनाते है तो सर्वथा ऐसे साधारण अनुपात मिलते हैं।

अब खंड 1.3.1 के दो साधारण प्रयोग याद करें। वहां यह दिखाया गया था कि एक संयोजन प्रक्रिया में वस्तु (जैसे गेंद) जो विविक्त, न टूटने वाले तथा समरूप हैं, उनमें संहति के संरक्षण का नियम, स्थिर संयोजन का नियम तथा गुणित अनुपात का नियम मिलते हैं। ये तीनों नियम सभी रासायनिक प्रक्रियाओं में लागू होते हैं। इस प्रेक्षण का परिणाम स्पष्ट है। अत: द्रव्य में विविक्त कण (परमाणु) होते है जो रासायनिक रूपान्तरण में विभाजित नहीं होते। इसके अतिरिक्त एक ही तत्त्व के सभी परमाणु समरूप है। अन्तिम रूप में तत्त्वों से यौगिकों का बनना सूचित करता है कि दो अथवा अधिक परमाणु मिलकर संयोजन निकाय (अणु) बनाते हैं।

गेल्यूसाक का नियम : ऊपर दिए गए संहति के संबंधों के अतिरिक्त, गैसों के बीच रासायनिक अभिक्रियाएँ रोचक आयतनात्मक संबंध दिखाती हैं। इसे फ्रांस के रसायनज्ञ ने खोजा। गेल्यूसाक ने पाया कि अधिकांश अभिक्रियाओ में अभिकारकों तथा उत्पादों में परस्पर संबंध हैं तथा समान ताप तथा दाब पर मापी गई गैसों के आयतन छोटे पूर्णांकों से संबधित है। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन गैस की आक्सीजन गैस से क्रिया में जल वाष्प बनता है। इसमें पाया गया कि हाइड्रोजन के दो आयतन तथा आक्सीजन का एक आयतन दो आयतन जल-वाष्प देता है। गेल्यूसाक के आयतन संबंधी पूर्णांक अनुपातों का खोज वास्तव में निश्चित अनुपातों का आयतनात्मक नियम (law of definite proportions by volume) है। पहले बताया गया निश्चित अनुपात का नियम संहति के बारे में था।

1.3.3 परमाणु का डाल्टन का प्रतिरूप

मानचैस्टर के अंग्रेजी स्कूल का अध्यापक जान डाल्टन पहला वैज्ञानिक था जिसने 1804 में सुझाव दिया कि

रासायनिक संयोग के नियम परमाणुओं के अस्तित्व के बारे में संकेत करते हैं। उसके विचार संक्षिप्त रूप में निम्नलिखित हैं —

(1) एक विशेष तत्व के सभी परमाणु समान हैं, परन्तु किसी दूसरे तत्व के परमाणुओं से भिन्न हैं। यह विशेषता इस तथ्य से पता लगती है कि भिन्न तत्वों के गुण भिन्न होते हैं, परन्तु एक ही तत्व के भिन्न प्रतिदर्शों का व्यवहार एक समान है।

(2) एक तत्व के परमाणु की संहति निश्चित होती है। यह इस तथ्य से पता लगता है कि एक तत्व की निश्चित मात्रा (जिस में निश्चित संख्या के परमाणु होते हैं), की संहति निश्चित होती है।

(3) परमाणु अविनाशी हैं अर्थात ये न तो बनाए जा सकते हैं और न ही उनका विनाश होता है।

डाल्टन की पहली अवधारणा कि लगभग 100 तत्व अस्तित्व में हैं, का अर्थ हुआ कि केवल लगभग 100 सुस्पष्ट प्रकार के परमाणु हैं। तब हम ऐसे लाखों यौगिकों के अस्तित्व के बारे में कैसे स्पष्टीकरण दे सकते हैं। हमारा विचार है कि यौगिकों की सबसे छोटी मात्रा अकेला परमाणु नहीं बल्कि परमाणुओं का समूह है। ऐसे परमाणुओं के समूह को अणु कहते हैं, जिसका अकेला अस्तित्व सम्भव है।

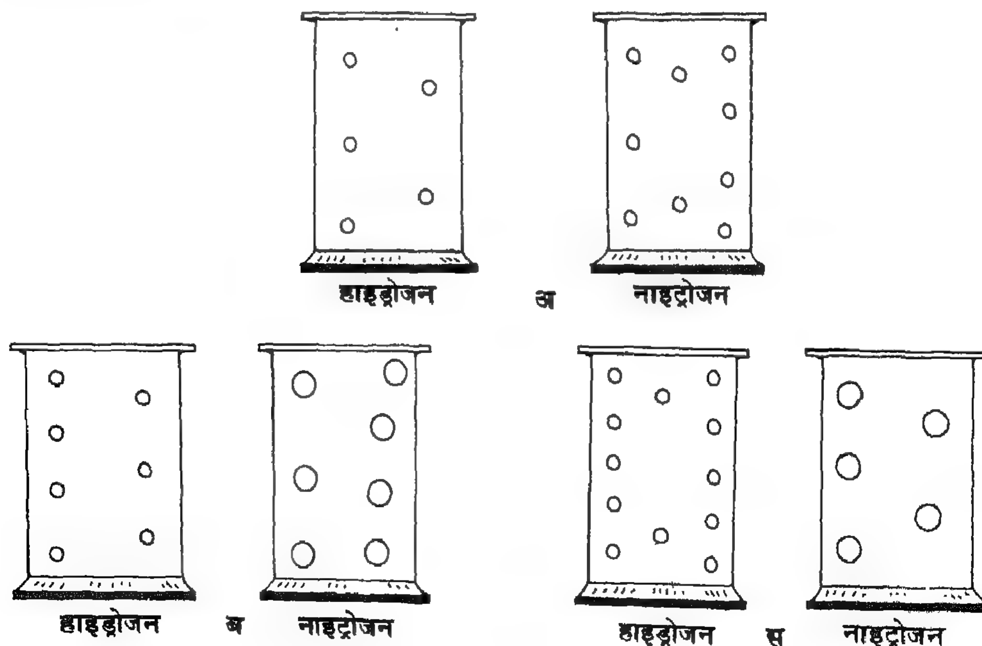
अब इस व्यवस्था में हमने द्रव्य की संरचना का ढांचा परमाणुओं तथा अणुओं के रूप में बना लिया है। इस चित्र के बारे में अनेक प्रश्न तुरन्त उठते हैं यदि परमाणुओं की संहति होती है। तो हम इसे कैसे ज्ञात कर सकते हैं ? क्या परमाणुओं का आकार भी होता है ? क्या वे गोल गेंदों की भांति हैं ? परमाणु के अन्दर क्या है ? परमाणुओं का आमाप क्या है ? क्यों तथा कैसे परमाणु मिलकर अणु बनाते हैं ? अणु में परमाणु कैसे रखे गए हैं ? अतः प्रश्नों का अन्त नहीं। इस आश्चर्य को हल करने के लिए हमने कई और आश्चर्य उत्पन्न कर दिए। यह विज्ञान का अभिलक्षण है कि एक समस्या को हल करने में कई और अन्य समस्याएं खड़ी हो जाती हैं जो आदि समस्या से अधिक जटिल तथा उलझाने वाली होती हैं। कुछ को यह उत्साहहीन वर्णन लगेगा, परन्तु उनके लिये जिन्हें प्राकृतिक परिघटनाओं को समझने की इच्छा है इससे अधिक उत्तेजक कुछ अन्य नहीं।

डाल्टन के पश्चात लगभग दो सौ वर्षों तक, रसायनज्ञों तथा भौतिक वैज्ञानिकों ने उपरोक्त प्रकार के प्रश्न उठाए। अब तक प्राप्त ज्ञान बताता है कि परमाण्वीय आण्विक विचार सामान्यतया शुद्ध हैं, परन्तु डाल्टन के परमाणुओं तथा अणुओं के बारे में विचार में कुछ परिवर्तन की आवश्यकता है। उदाहरणार्थ, समस्थानिकों की खोज (तत्व के भिन्न संहति वाले परमाणु) से ज्ञात होता है कि एक ही तत्व के सभी परमाणु एक समान नहीं हैं। इसी प्रकार नाभिकीय अभिक्रियाओं की खोज द्वारा यह संभव हुआ कि संहति को ऊर्जा में परिवर्तित कर सकें। इसलिए परमाणुओं को अविनाशी नहीं माना जा सकता। रासायनिक अभिक्रियाओं में (नाभिकीय अभिक्रियाओं की अपेक्षा) संहति का केवल उपेक्षणीय भाग ऊर्जा में परिवर्तित होता है। इसलिए हम परमाणुओं को अविनाशी ही मानते हैं। जहां तक रासायनिक अभिक्रियाओं की बात है, रसायन तथा भौतिक विज्ञान के पश्चात के अध्ययन से हम परमाणुओं के बारे में अधिक रोचक बातें जानेंगे। अभी हम केवल पहले प्रश्न पर अधिक ध्यान देंगे, अर्थात यदि परमाणुओं में संहति है तो हम इसे कैसे निर्धारित कर सकते हैं ?

1.4 परमाणु संहति

यह स्पष्ट है कि अकेले परमाणु न तो देखे, न ही अलग किए जा सकते है तथा हम परमाणु को सीधा तौल भी नहीं सकते। इसलिए परमाणु की संहति अप्रत्यक्ष रूप से जानी जाती है। इसके लिए हम किसी तत्त्व का थोड़ा बड़ा प्रतिदर्श लें तो तौला जा सकता है। इसमें परमाणुओ की संख्या गिन लें। एक परमाणु की संहति कुल द्रव्यमान को परमाणुओं की संख्या से भाग देकर निकाल सकते है। दुर्भाग्यवश, परमाणुओं को गिनने की कोई सीधी विधि न होने से यह विधि व्यावहारिक नहीं थी। यह समस्या जटिल बनी रही, परंतु 1811 में इटैलियन रसायनज्ञ अमीदो अवागाद्रो ने इसका हल निकाला।

अवागाद्रो परिकल्पना : मान लें कि हमारे पास दो गैसों के समान आयतन (जैसे हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन) दो फ्लास्कों में हैं। उन्हें समान ताप तथा दाब पर तौल लें। हम पायेंगे कि इनकी संहति भिन्न है। इस प्रेक्षण के स्पष्टीकरण के लिए निम्नलिखित व्याख्या दी जा सकती है। (अ) दोनों जारों में भिन्न संख्या में कण (परमाणु अथवा अणु) हैं, परंतु हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन के कणों की संहति समान है। (ब) हाइड्रोजन के एक कण की संहति नाइट्रोजन के एक कण की संहति से भिन्न है, परंतु दोनों फ्लास्को में कणो की संख्या समान है। (स) कणों का द्रव्यमान तथा उनकी संख्या भिन्न है। ये तीनों संभावनायें चित्र 1.1 अ, ब, स में दिखाई गई है।



चित्र 1.4 एक ही ताप एवं दाब पर, समान आयतन के हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन की संहति में होने वाले अंतर को समझने की अ, ब, एवं स तीन सम्भावनाएं (अ) संहति एक है किन्तु संख्यायें भिन्न है (ब) कणो की संख्या बराबर है किन्तु उनकी संहति भिन्न है (स) संहति एवं संख्यायें दोनों ही भिन्न है।

अवागाद्रो ने यह अनुमान लगाया कि दूसरी संभावना (ब) अधिक शुद्ध है। उसने पहले विचार को अस्वीकार कर दिया क्योंकि यह संभव नहीं कि भिन्न गैसों के कणों की संहति समान थे। उसने तीसरे को भी छोड़ दिया क्योकि यह अधिक जटिल स्पष्टीकरण था। (एक वैज्ञानिक, दूसरों की भांति साधारण हल चाहता है।)

यह परिकल्पना कि सभी गैसों के समान आयतन में समान दाब तथा ताप पर समान संख्या में कण मिलते हैं, इसे अवागाद्रो परिकल्पना कहते हैं। अवागाद्रो का यह विचार उसका एक प्रकार का अनुमान था, परन्तु बाद के विकास ने इसे पूर्णतया स्थापित किया।

अवागाद्रो की परिकल्पना के आधार पर गैसों की अभिक्रियाओं मे प्रेक्षित आयतनात्मक संबंध नई जानकारी दे सकते हैं। उदाहरणार्थ, यह ज्ञात है कि समान ताप तथा दाब पर, ऑक्सीजन का 1 आयतन + हाइड्रोजन के 2 आयतन = जल वाष्प के 2 आयतन। यदि समान आयतनों में समान मात्रा में कण रहते हैं तथा यदि 1 आयतन में n कण हैं, तो उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार भी लिखा जा सकता है :

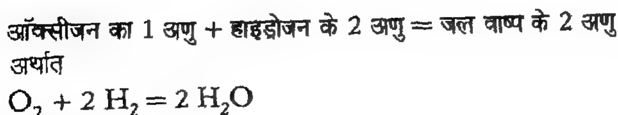
ऑक्सीजन के n कण + हाइड्रोजन के 2 n कण = जल वाष्प के 2 n कण

अथवा

ऑक्सीजन का 1 कण + हाइड्रोजन के 2 कण = जल वाष्प के 2 कण

इसका अर्थ हुआ कि जल वाष्प के 1 कण में ऑक्सीजन का 1/2 कण रहता है। यदि ऑक्सीजन का कण ऑक्सीजन का एक परमाणु है, इसका अर्थ हुआ कि एक परमाणु विभाजित हो सकता है। परन्तु डाल्टन के सिद्धान्त की विशेष बात यह है कि परमाणु सबसे छोटा कण है तथा आगे विभाजित नहीं होता अथवा परमाणु अविनाशी है। इस कठिनाई से निकलने का एक ढंग है। मान लें कि ऑक्सीजन का कण एक अकेला परमाणु नहीं है, परंतु नार्मल अवस्थाओं में इसमें दो परमाणु रहते हैं। तब डाल्टन तथा अवागाद्रो के विचारों में कोई अन्तर नहीं, क्योंकि आक्सीजन के 1/2 कण का अर्थ 1 परमाणु है न कि 1/2 परमाणु। हमने पहले परमाणुओं के समूहों को अणु कहा है। उपरोक्त विश्लेषण बताता है कि ऑक्सीजन गैस के अकेले कण अणु हैं, हर अणु में ऑक्सीजन के दो परमाणु रहते हैं। (आप में से कुछ कहेंगे कि ऊपरी विश्लेषण यह नहीं बताता कि आक्सीजन के अणु में अवश्य दो परमाणु होने चाहिए, परन्तु यह केवल इस बात की पुष्टि करती है कि परमाणुओं की संख्या दो का गुणक होनी चाहिए। यह अनुरोध वास्तव में सत्य है।) आरंभ में दो परमाणुओं को चुना गया क्योंकि यह सरल था। इसके पश्चात् के कार्य से भी सिद्ध हुआ कि यह चुनाव सही है।

हाइड्रोजन क्लोरीन अभिक्रिया के आयतन के उपात इसी प्रकार बताते हैं कि हाइड्रोजन का अणु भी द्विपरमाण्विक है, अथवा इसमें दो परमाणु हैं। हाइड्रोजन आक्सीजन अभिक्रिया अब पुन: निम्न प्रकार लिखी जा सकती है :



ऑक्सीजन का 1 अणु + हाइड्रोजन के 2 अणु = जल वाष्प के 2 अणु

अर्थात

$$O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O$$

इसलिए पानी के अणु का सूत्र H_2O होना चाहिए।

हमने पहले पानी के प्रयोगात्मक विभाजन में देखा है कि 88.89% (इसकी संहति का) ऑक्सीजन के कारण जबकि 11.11% हाइड्रोजन के कारण है, अथवा ऑक्सीजन तथा हाइड्रोजन का संहति अनुपात लगभग 8 : 1 है। जल का सूत्र H_2O बताता है कि पानी के हर अणु में हाइड्रोजन के 2 परमाणु तथा ऑक्सीजन का 1 परमाणु रहता है। इसलिए ऑक्सीजन का 1 परमाणु हाइड्रोजन के परमाणु से 16 गुना भारी है। यह विधि हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं की निरपेक्ष संहति नहीं बतानी, परंतु यह उनकी आपेक्षिक संहति बताती है। अधिक शुद्ध विश्लेषण बताता है कि यदि हाइड्रोजन परमाणु की संहति 1 (एक) मानी जाए, तब ऑक्सीजन परमाणु की संहति 15.88 है। यह ठीक से समझ लेना चाहिए कि यह सम्ख्याएं एक दूसरे से आपेक्षिक हैं तथा इसलिए ये हमें नहीं बताता कि हाइड्रोजन परमाणु की संहति ग्रामों, औंसों तथा किसी अन्य मात्रा में क्या है। उदाहरणार्थ, मान लें कि हमें बताया जाता है कि राम की ऊंचाई श्याम की ऊंचाई से 1·1 गुना है। अब 1·1 आपेक्षिक संख्या है अथवा अनुपात है, यह हमें राम अथवा श्याम की वास्तविक ऊंचाई के बारे में कुछ नहीं बताता। यदि हमें यह भी बताया जाये कि श्याम 1·55 मीटर लंबा है, तब हम तुरंत कह सकते हैं कि राम 1·65 मीटर लंबा है।

समस्थानिक (Isotopes) क्या है ?

डाल्टन ने यह मान लिया था कि परमाणु अविभाज्य हैं, लेकिन उन्नीसवीं सदी के पश्चात के समय में इलेक्ट्रॉनों का आविष्कार यह प्रदर्शित करता है कि परमाणुओं की आन्तरिक संरचना होती है। हम परमाणु संरचना का विस्तृत अध्ययन एकक 4 में करेंगे। यहां हम समस्थानिक शब्द का अर्थ स्पष्ट करने के लिए एक संक्षिप्त विवरण देते हैं।

यह ज्ञात हो गया है कि परमाणु में ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन तथा धनावेशित नाभिक (Nucleus) होता है। इलेक्ट्रॉनों का कुल ऋणावेश नाभिक पर धनावेश के बराबर होता है, इसलिए, परमाणु पूर्ण रूप से उदासीन होता है। इलेक्ट्रॉन बहुत ही हल्का होता है और परमाणु के द्रव्यमान जो कि आवश्यक रूप से नाभिक का ही द्रव्यमान होता है, में सहयोग नहीं करता है। यद्यपि नाभिक की विस्तृत संरचना अभी तक पूरी तरह से समझी नहीं गयी है, फिर भी यह समझना उचित है कि यह (नाभिक) धनावेशित प्रोटानों (protons) तथा निश्चित संख्या के अनावेशित न्यूट्रॉनों से मिलकर बना है। प्रोटानों पर आवेश इलेक्ट्रॉनों के आवेश के बराबर तथा विपरीत होते हैं अबकि प्रोटान का द्रव्यमान न्यूट्रान के द्रव्यमान के लगभग बराबर होता है। निष्कर्ष के रूप में :

(1) प्रोटान नाभिक के धनात्मक आवेश में योगदान करते हैं, नाभिक में प्रोटानों की संख्या को परमाणु संख्या Z कहते हैं।

(2) नाभिक के द्रव्यमान में प्रोटान तथा न्यूट्रान का योगदान होता है, प्रोटान तथा न्यूट्रान की कुल संख्या को द्रव्यमान संख्या A कहते हैं।

(3) परमाणु में इलेक्ट्रानों की संख्या नाभिक में प्रोटानों की संख्या के बराबर होती है।

(4) परमाणु का द्रव्यमान आवश्यक रूप से नाभिक का द्रव्यमान है।

पद्धति के अनुसार, परमाणु संख्या को इसके परमाणु-प्रतीक के नीचे बाई तरफ लिखते हैं। और द्रव्यमान संख्या को ऊपर बायें कोने में लिखते हैं। उदाहरणार्थ, $^{12}_{6}C$ प्रतीक का अर्थ यह हुआ कि कार्बन परमाणु की परमाणु संख्या 6 तथा इसका द्रव्यमान संख्या 12 है। यह ज्ञात होता है कि कार्बन परमाणु के नाभिक में 6 प्रोटान, 12—6 (अर्थात् 6) न्यूट्रान तथा 6 इलेक्ट्रान होते हैं। अब तत्व शब्द को यथार्थ परिभाषित करना सम्भव है। "एक तत्व वह पदार्थ है जिसके परमाणु समान संख्या वाले हों।"

उपरोक्त परिभाषा से यह स्पष्ट होता है कि एक दिए गए तत्व के सभी परमाणु नाभिकों में प्रोटानों की संख्या समान होगी। फिर भी यह आवश्यक नहीं कि उनमें न्यूट्रानों की संख्या समान होगी। उदाहरणार्थ, सभी आक्सीजन परमाणु z = 8 वाले हैं। इसका अर्थ यह हुआ कि सभी आक्सीजन परमाणु 8 प्रोटान तथा 8 इलेक्ट्रान वाले होंगे। लेकिन ऐसा पाया गया है कि आक्सीजन परमाणु प्रकृति में तीन तरह के पाये जाते हैं। इन नाभिकों में न्यूट्रानों की संख्या भिन्न भिन्न होती है। ये तीनों प्रकार के तत्व आक्सीजन के समस्थानिकों से प्रदर्शित किए जाते हैं, जो निम्नलिखित हैं :—

$^{16}_{8}O$ = 8 प्रोटानों तथा 8 न्यूट्रानों वाला परमाणु
$^{17}_{8}O$ = 8 प्रोटानों तथा 9 न्यूट्रानों वाला परमाणु तथा
$^{18}_{8}O$ = 8 प्रोटानों तथा 10 न्यूट्रानों वाला परमाणु

संक्षेप में, तत्व के समस्थानिक, तत्व के वे परमाणु हैं जिनकी परमाणु संख्या समान परन्तु द्रव्यमान संख्या भिन्न होती है।

डाल्टन के प्रारम्भिक कार्य के आधार पर इटैलियन रसायनज्ञ स्टैनिसलाओ कैनीज़ारो ने अवोगाद्रो की परिकल्पना गेल्यूसाक के नियम तथा वाष्प घनत्व के आँकड़ों का क्रमबद्ध लाभ उठाकर, कई आपेक्षिक परमाणु द्रव्यमान निकाले। इस अधियोजना में हाइड्रोजन को संदर्भ मानकर उसे 1 (एक) का स्वेच्छ मान दिया गया। यह पाया गया कि यदि इसकी अपेक्षा ऑक्सीजन को संदर्भ माना जाए तथा इसे 16 का मान दें, तब अधिकांश अन्य तत्वों की (आपेक्षिक) परमाणु संहति पूर्ण संख्याओं के निकट मिलती है। इस सुविधा के कारण ऑक्सीजन का मानक माना गया। आधुनिक परमाणु संहति स्केल, कार्बन-12 मानक पर आधारित है तथा इसे 1961 में अपनाया गया।

परमाणु-संहति का परिशुद्ध निर्धारण अब एक यंत्र से किया जाता है जिसे द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमापी* (mass spectrometer) कहते हैं। यह यंत्र, इस शताब्दी के आरम्भ में ज्ञात हुआ। परमाणु संहतियां को परमाणु आयनों के विद्युत तथा चुंबकीय क्षेत्रों में विक्षेपण द्वारा निर्धारित करते हैं। द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमापी द्वारा, यह प्रेक्षित किया गया कि अधिकांश तत्वों में एक से अधिक संहति होती है अथवा ये समस्थानिक हैं (समस्थानकों के बारे में अधिक वर्णन के लिए एकक 3 देखें)। समस्थानिक एक ही तत्व के भिन्न संहति वाले परमाणु हैं। प्राकृतिक रूप मे मिलने वाले कार्बन के तीन समस्थानिक हैं जिन्हें कार्बन-12, कार्बन-13 तथा कार्बन-14 कहते हैं। आधुनिक परमाणु संहति स्केल कार्बन-12 समस्थानिक का यथार्थ रूप से 12 ए.एम.यू. (a m u) इकाई प्रदान करता है। एक ए.एम.यू. (एटॉमिक मास यूनिट) इसलिए कार्बन-12 परमाणु की संहति का 1/12 होता है। प्रकृति में मिलने वाला कार्बन समस्थानिकों का मिश्रण है। एक कार्बन परमाणु का औसत द्रव्यमान ऐसे प्रतिदर्श में 12.011 a.m.u. (ए.एम.यू.) है। प्रकृति में मिलने वाले किसी तत्व की औसत परमाणु संहति को परमाणु मास यूनिट में परमाणु संहति कहते हैं। सारणी 1.4 तत्वों की परमाणु संहति बताती है।

1.4.1 मोल की धारणा

परमाणु संहति की ऊपर अंकित सारणी आपेक्षिक द्रव्यमान देती है। इस अवस्था में प्राकृतिक प्रश्न उठता है "व्यक्तिगत परमाणु की निरपेक्ष संहति क्या है ?" इस प्रश्न का उत्तर देने के लिए हम मोल की धारणा का प्रयोग करते हैं जिसे आप पहली कक्षाओं में पढ़ चुके हैं।

मोल की धारणा के तर्क को याद करना लाभदायक होगा। एक ऑक्सीजन के अणु की संहति हाइड्रोजन के अणु (H_2) के सापेक्ष 32.00 : 2.02 है। यदि O_2 के प्रतिदर्श का भार 32 ग्राम तथा दूसरे प्रतिदर्श हाइड्रोजन (H_2) का भार 2.02 ग्राम है तो हम जानते हैं कि दोनों प्रतिदर्शों में अणुओं की संख्या समान है यदि पहले प्रतिदर्श में N अणु हैं, तो दूसरे में भी इतने ही होंगे। यह स्थिरांक N अवगाद्रो स्थिरांक कहलाता है। इसका मान प्रयोग द्वारा निर्धारित करने पर 6.02×10^{23} पाया गया। 6.02×10^{23} परमाणुओं तथा अणुओं के अधिक महत्व के कारण, किसी पदार्थ में परमाणुओं तथा अणुओं की यह संख्या होने पर, इस मात्रा को विशेष नाम, मोल (Mole) दिया गया। मोल की (एस.आई. S.I.) परिभाषा निम्न है।

> *मोल किसी पदार्थ की वह मात्रा है जिसमें उतने प्रारंभिक कण (सत्ता) होते हैं जितने कि पूरे 0.012kg (अथवा 12 g कार्बन में परमाणु होते हैं जब मोल का प्रयोग हो, तो प्रारंभिक कणों को अवश्य बताना चाहिए। ये परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रान अथवा कोई अन्य कण या सत्ता हो सकते हैं।*

---

* द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमापी आधुनिक रसायन में एक लाभदायक यंत्र है जिससे अणुओं तथा उनके खंडों की संहति निर्धारित होती है। आप इस यंत्र के बारे में अधिक अध्ययन आगे के कोर्सों में करेंगे।

सारणी 1.4

$^{12}C = 12.000$ के संदर्भ में तत्वों का परमाणु द्रव्यमान

तत्व	*प्रतीक*	*परमाणु संख्या*	*परमाणु द्रव्यमान*
ऐक्टीनियम	Ac	89	(227)
ऐल्यूमिनियम	Al	13	27.0
अमरीशियम	Am	95	(243)
ऐन्टीमनी	Sb	51	121.8
आरगन	Ar	18	39.9
आर्सेनिक	As	33	74.9
ऐस्टटाइन	At	85	(210)
बेरियम	Ba	56	137.3
बरकेलियम	Bk	97	(245)
बेरीलियम	Be	4	9.01
बिस्मथ	Bi	83	209.0
बोरान	B	5	10.8
ब्रोमीन	Br	35	79.9
कैडमियम	Cd	48	112.4
सीज़ियम	Cs	55	132.9
कैल्सियम	Ca	20	40.1
कैलीफोर्नियम	Cf	98	(251)
कार्बन	C	6	12.0
सीरियम	Ce	58	140.1
क्लोरीन	Cl	17	35.5
क्रोमियम	Cr	24	52.0
कोबाल्ट	Co	27	58.9
कापर	Cu	29	63.5
क्यूरियम	Cm	96	(245)
डिसप्रोसियम	Dy	66	162.5
आइन्स्टाइनियम	Es	99	(254)
अर्बियम	Er	68	167.3
यूरोपियम	Eu	63	152.0
फर्मियम	Fm	100	(254)
फ्लोरीन	F	9	19.0
फ्रैन्सियम	Fr	87	(223)
गैडोलिनियम	Gd	64	157.3

सारणी 1.4 (जारी)

तत्व	प्रतीक	परमाणु संख्या	परमाणु द्रव्यमान
गैलियम	Ga	31	69.7
जुरमेनियम	Ge	32	72.6
गोल्ड	Au	79	197.0
हैफनियम	Hf	2	178.5
हीलियम	He	67	4.00
होलियम	Ho	1	164.9
हाइड्रोजन	H	49	1.008
इनडियम	In	53	114.8
आयोडीन	I	77	126.9
इरिडियम	Ir	26	192.2
आयरन	Fe	36	55.8
क्रिप्टन	Kr	57	83.8
लैथेनम	La	103	138.9
लारेंसियम	Lr	82	(257)
लेड	Pb	3	207.2
लिथियम	Li	71	6.94
ल्यूटिशियम	Lu	12	175.0
मैग्नीशियम	Mg	25	24.3
मैंगनीज	Mu	101	54.9
मैंडेलिवियम	Md	80	(256)
मर्करी	Hg	42	200.6
मालीब्डेनम	Mo	60	95.9
नीओडाइमियम	Nd	10	144.2
नीऑन	Ne	93	20.2
नैप्चूनियम	Np		237.0
निकल	Ni	28	58.7
निओबियम	Nb	41	92.9
नाइट्रोजन	N	7	14.0
नोबिलियम	No	102	(254)
ओसमियम	Os	76	190.2
आक्सीजन	O	8	16.0
पैलेडियम	Pd	46	106.4
फास्फोरस	P	15	31.0
प्लैटिनम	Pt	78	195.1
प्लूटोनियम	Pu	94	(242)
पोलोनियम	Po	84	(210)
पोटैशियम	K	19	39.1

रसायन में एक लाभदायक राशि अणुक संहति (molar mass) मोल की ऊपर दी गई परिभाषा के अनुसार, हम आवश्यक परिणाम पाते हैं कि किसी परमाणु की ग्रामों में अणुक संहति संख्यात्मक रूप से इसके ए.एम.यू. में व्यक्त आपेक्षिक परमाणु संहति के समान है। अन्य शब्दों में, परमाणु संहति की सारणी से हम तुरन्त अणुक संहति ग्रामों में प्राप्त कर सकते हैं जो 6.02×10^{23} परमाणुओं की संहति है। इस जानकारी से एक परमाणु की निरपेक्ष संहति (absolute mass) की गणना करना सरल है जैसे नीचे दिखाया गया है। परमाणु संहतियों की सारणी से, हम एक अणु की आपेक्षिक अणु संहति को ए.एम.यू. इकाई में निकाल सकते हैं, यदि अणु का सूत्र ज्ञात हो। किसी अणु की अणुक संहति संख्यात्मक ढंग से इसके सापेक्ष अणुक द्रव्यमान के ए.एम.यू. इकाई में समान है। एक प्रकरण में, अणुक संहति ग्रामों में 6.02×10^{23} अणुओं का द्रव्यमान है। इससे एक अणु के निरपेक्ष द्रव्यमान की सुविधा से गणना की जा सकती है। (देखें उदाहरण 1.3)।

उदाहरण 1.1

एक कार्बन परमाणु तथा एक सिल्वर परमाणु की संहति ज्ञात करें।

हल

कार्बन परमाणु की संहति = 12.01 ए.एम.यू.

कार्बन के एक मोल की संहति = 12.01 g

इस का अर्थ है कि 6.02×10^{23} ^{12}C परमाणु की संहति = 12.00

एक अकेले कार्बन ^{12}C परमाणु की संहति

$$= \frac{12.000}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 1.99 \times 10^{-23} g$$

इसी प्रकार क्योंकि सिल्वर की परमाणु संहति 107.87 amu है, इसलिए सिल्वर के एक परमाणु की संहति

$$= \frac{107.87}{6.02 \times 10^{23}} = 17.92 \times 10^{-23} g$$

नोट : सिल्वर के लिए भार समस्थानिकों के संहति का औसत होता है।

उदाहरण 1.2

1.792×10^{-6} ग्राम सिल्वर में परमाणुओं की संख्या निर्धारित करें।

हल

सिल्वर के एक परमाणु का भार (उदाहरण 1.1 देखें) = 17.92×10^{-23} g

1.729×10^{-6} g सिल्वर में सिल्वर के परमाणुओं की संख्या $= \frac{1.792 \times 10^{-6}}{17.92 \times 10^{-23}} = 10^{16}$

उदाहरण 1.3

C_6H_6 के एक अणु की संहति तथा इसके बैंजीन C_6H_6 के अणुक संहति की गणना करें।

हल

अणु भार = 6 × कार्बन की परमाणु संहति + 6 × हाइड्रोजन की परमाणु संहति
$= 6 \times 12.01 + 6 \times 1.008$
$= 72.06 + 6.048$
$= 78.11$ amu

C_6H_6 के एक अणु की संहति = 6×C परमाणु की संहति + 6 × हाइड्रोजन की परमाणु संहति
$= 6 \times 1.99 \times 10^{-23} + 6 \times 1.67 \times 10^{-24}$
$= 6 \times 1.99 \times 10^{-23} + 10.02 \times 10^{-24}$
$= 12.94 \times 10^{-23}$ g

C_6H_6 के एक अणु की संहति बैंजीन के अणुक संहति को अवागाद्रो स्थिरांक से विभाजित करके प्राप्त कर सकते हैं।

मोल के कणों की संख्या से संबंधित होने का अर्थ है कि यह गैसों के आयतन से भी संबंधित होगा, क्योंकि सभी गैसों में समान ताप तथा दाब पर समान संख्या में कण होंगे। यह प्रयोगों द्वारा वास्तव मे पुष्टिकृत होता है। यह पाया गया कि 0°C ताप तथा 1 वायुमंडल दाब पर, जिसे मानक ताप अथवा दाब कहते हैं (S.T.P.) सभी गैसों के एक मोल का आयतन 22.4 लिटर होता है, इसलिए एस.टी.पी. पर एक मोल गैस का आयतन 22.4 लिटर होता है।

1.4.2 रासायनिक सूत्रों को निर्धारित करना

आप जानते है कि पानी का सूत्र H_2O है, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का HCl है, इत्यादि। ये सूत्र कैसे निर्धारित किये गये? हम इस प्रश्न का उत्तर क्रमबद्ध ढंग से देंगे। कई प्रकार के रासायनिक सूत्र होते हैं। पहला आण्विक सूत्र है। यह यौगिक में उपस्थित भिन्न प्रकार के परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या देता है। दूसरी प्रकार के सूत्र को अणु सूत्र कहते है। यह एक यौगिक में भिन्न परमाणुओं की यथार्थ संख्या को बताता है। उदाहरणार्थ, CH बैंजीन, का मूलानुपाती सूत्र है तथा C_6H_6 इसका अणु सूत्र है।

किसी यौगिक के मूलानुपाती सूत्र (empirical formula) की गणना निम्न से की जाती है (i) यौगिक के रासायनिक विश्लेषण से तथा (ii) अवयव तत्वों के परमाणु संहति से। रासायनिक विश्लेषण * के परिणाम

---

* दो प्रकार के प्रयोग है जिनसे आवश्यक डाटा मिलते है; या तो यौगिक को इसके तत्वों से संश्लेषित किया जाए या यौगिक को उसके अवयव तत्वों में अथवा ज्ञात संयोजन वाले यौगिकों में तोड़ा जाय। दूसरी विधि अधिक लागू होती है। उदाहरणार्थ, अनेक कार्बन यौगिकों का संयोजन (जिनमें केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन हैं) निर्धारित करने के लिए इन्हें अधिकाश आक्सीजन गैस में जलाया जाता है, जिससे आरंभिक यौगिक का कुल कार्बन, कार्बन डाइऑक्साइड तथा हाइड्रोजन, पानी में परिवर्तित हो जाता है। प्राप्त कार्बन डाइआक्साइड तथा पानी की मात्रा तौल कर मौलिक यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन की मात्राएं निर्धारित कर सकते हैं।

प्रायः यौगिकों में तत्वों की प्रतिशत रचना (संहति अनुसार) से प्रदर्शित करते है। (ऑक्सीजन का प्रतिशत स्पष्ट रूप से नहीं दिया जाता, इसे शेष सब तत्वों के प्रतिशत को जोडकर 100 मे से घटाने पर पाते है) मूलानुपाती सूत्र की गणना के लिए, पहले पद में दिए हुए प्रतिशत संघटन को मोल संघटन में परिवर्तित करते है। ऐसा करने के लिए हर तत्व की संहति को इसके परमाणु संहति से विभाजित करते हैं। मोल सयोजन से किसी यौगिक में भिन्न तत्वों का मोल अनुपात निर्धारित किया जाता है। मोल अनुपात में उपस्थित भिन्न को हटाने के लिए इस किसी उचित संख्या से भाग अथवा गुणा किया जाता है।

उदाहरण 1.4

एक कार्ब-धात्विक यौगिक के विश्लेषण पर C=64.4%, H=5.5% तथा Fe=29.9% पाया जाता है तो इसका मूलानुपाती सूत्र ज्ञात करें।

हल

प्रतिशतों का जोड़ 99.8 (अथवा लगभग 100 है) इसलिए इसमें ऑक्सीजन उपस्थित नहीं है। भार के अनुसार प्रतिशत संयोजन 64.4% C, 5.5% H, तथा 29.9% Fe है।

$$\text{मोल अनुपात} = \frac{64.4}{12.01}\,C : \frac{5.5}{1.008}\,H : \frac{29.9}{55.85}\,Fe$$

$$= 5.36\,C : 5.45\,H : 0.535\,Fe$$

0.535 से विभाजित करने पर हमें मोल अनुपात

$$= 10.02\,C : 10.19\,H : 1\,Fe$$

$$= 10\,C : 10\,H : 1\,Fe$$ मिलता है।

इसलिए, मूलानुपाती सूत्र $C_{10}H_{10}Fe$ है।

उदाहरण 1.5

4 ग्राम कॉपर क्लोराइड के विश्लेषण पर 1.890 ग्राम कॉपर (Cu) तथा 2.110 ग्राम क्लोरीन (Cl) प्राप्त होता है। कॉपर क्लोराइड का मूलानुपाती सूत्र क्या है ?

हल

$$\text{कॉपर क्लोराइड में कॉपर का प्रतिशत} = \frac{1.890}{4} \times 100 = 47.3\%$$

$$\text{कॉपर क्लोराइड में क्लोरीन का प्रतिशत} = \frac{2.110}{4} \times 100 = 52.7\%$$

प्रतिशत संयोजन = 47.3% Cu तथा 52.7% Cl

$$\text{मोल अनुपात} = \frac{47.3}{63.55} Cu : \frac{52.7}{35.45}\ Cl$$
$$= 0.743\ Cu : 1.487\ Cl$$

0.743 से भाग देने पर मोल अनुपात = 1 Cu : 1.999 Cl

= 1 Cu : 2 Cl

इसलिये मूलानुपाती सूत्र $CuCl_2$ है।

किसी यौगिक के आण्विक सूत्र की गणना, (i) यौगिक के अणुक सहंति से तथा (ii) यौगिक के मूलानुपाती सूत्र से की जाती है।

उदाहरण 1.6

बेंजीन का अणु भार 78 है तथा इसका प्रतिशत संयोजन 92.3% C तथा 7.69% H है। बेंजीन का आण्विक सूत्र निर्धारित करें।

हल

प्रतिशत संयोजन = 92.3% C : 7.69% H

$$\text{मोल अनुपात} = \frac{92.3}{12.01} C : \frac{7.69}{1.008} H$$
$$= 7.69\ C : 7.63\ H$$

7.63 से भाग देने पर 1.008 C : 1 H (= 1 C :) मिलता है, इसलिए मूलानुपाती सूत्र CH है अथवा आण्विक सूत्र $(CH)_n$ है।

मूलानुपाती सूत्र संहति = 12.01 + 1.008

= 13.018 amu

n = अणुक संहति/13.018 = 78/13.018 = 5.99 ≈ 6

इसलिए, आण्विक सूत्र C_6H_6 है।

आण्विक सूत्र जानने से, किसी यौगिक के दिये गये मात्रा में, हम मोलों की संख्या (अथवा अणुओं की गणना) निर्धारित कर सकते हैं।

उदाहरण 1.7

8.516 g अमोनिया (NH_3) में मोलों की संख्या तथा अणुओं के संख्या की गणना करें।

हल

NH_3 की अणुक संहति = 14.007 + 3 × 1.008

= 17.031 amu

= 17.031 g मोल अमोनिया

इसलिए, 8.516 ग्राम अमोनिया = 8.516/17.031 मोल अमोनिया

= 0.5000 मोल अमोनिया

1 मोल पदार्थ में 6.02×10^{23} अणु हैं।

इसलिए, 0.5000 मोल में 3.01×10^{23} अणु होंगे।

उदाहरण 1.8

0.10 मोल $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ में ऑक्सीजन के संहति की गणना करें।

हल

एक मोल $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ में 13 मोल ऑक्सीजन परमाणु होते हैं। इसलिए, 0.01 मोल $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ में ऑक्सीजन परमाणुओं के 1.3 मोल होंगे।

ऑक्सीजन परमाणु का एक मोल = 16 g

इसलिए, 1.3 मोल ऑक्सीजन परमाणु = 16 × 1.3 = 20.8 g

1.5 रासायनिक समीकरण

जब रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों को उनके आण्विक सूत्रों से दर्शाया जाता है, तो रासायनिक अभिक्रिया को रासायनिक समीकरण के रूप में प्रदर्शित कर सकते हैं। समीकरण साधारण रूप से रासायनिक अभिक्रियाओं के बारे में गुणात्मक तथा मात्रात्मक सूचना देते हैं। अभिकारकों तथा उत्पादों में, मात्रात्मक पहलू जो संहति तथा आयतन के संबंधों के बारे में बताता है, उसे रस समीकरणमितीय* (stoichiometry) कहते हैं। अब हम देखेंगे कि कैसे रासायनिक समीकरण लिखा जाता है। तथा इससे क्या जानकारी मिलती है, जिससे हम रस समीकरणमितीय गणनाएं कर सकें।

1.5.1 एक संतुलित रासायनिक समीकरण लिखना

हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन के बीच की रासायनिक अभिक्रिया से जल बनता है, जिसे निम्न प्रकार लिख सकते हैं :



रासायनिक अभिक्रिया की यह विधि रासायनिक सूत्र लिखकर साधारण बनाई जा सकती है अतः ऊपर दी गई अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं:



परन्तु इस अभिक्रिया में संहति संरक्षण का नियम नहीं माना गया है, क्योंकि इसमें दो परमाणु ऑक्सीजन के बाईं ओर हैं जबकि दाहिनी ओर केवल एक परमाणु है। रासायनिक अभिक्रिया के शुद्ध होने के लिए हर तत्व के परमाणुओं की संख्या समीकरण के दोनों ओर समान होनी चाहिए। कोई समीकरण जो इस

* Stoichiometry ग्रीक शब्द से लिया गया है जिसका अर्थ "एक तत्व का मापना" है।

आवश्यकता को पूरा करता है, उसे संतुलित रासायनिक समीकरण* (Balanced Chemical Equation) कहते हैं। उपरोक्त अभिक्रिया का संतुलित समीकरण उचित गुणांक द्वारा निम्नलिखित में से किसी भी ढंग से लिख सकते हैं।



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad (i)$$



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad (ii)$$



$$4H_2 + 2O_2 = 4H_2O \qquad (iii)$$

परंतु, परिपाटी के अनुसार समीकरण इस प्रकार लिखे जाते हैं कि गुणांक न्यूनतम पूर्ण संख्या हो। इसलिए हाइड्रोजन तथा आक्सीजन के बीच क्रिया जिससे जल बनता है, उसे समीकरण (ii) से दर्शाते हैं।
समीकरण के संतुलन के अन्य उदाहरण में हम निम्न अभिक्रिया लेते हैं :



$$C_2H_6O \quad + \quad O_2 \quad = \quad CO_2 \quad + \quad H_2O$$

ऐथिल अल्कोहाल + आक्सीजन = कार्बन डाइआक्साइड + जल

कार्बन के परमाणुओं को सतुलित करने के लिए, हम लिखते है—



$$C_2H_6O \quad + \quad O_2 \quad = \quad 2CO_2 \quad + \quad H_2O$$

तथा हाइड्रोजन के परमाणुओं को संतुलित करने के लिये हम लिखते हैं—



$$C_2H_6O + O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

• आक्सीजन के परमाणुओं को संतुलित करने के लिए O_2 को 3 से गुणा किया जाता है अतः संतुलित समीकरण है :

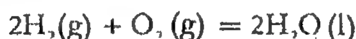


$$C_2H_6O + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

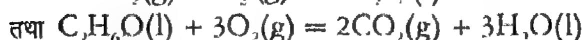
प्रायः प्रत्येक अभिकारक एवं उत्पाद की भौतिक अवस्था (अर्थात ठोस, द्रव अथवा गैस) को जानना सुविधाजनक होती है। यह जानकारी आवश्यक होगी जब हम बाद में रासायनिक अभिक्रियाओं के ऊर्जा के परिवर्तनों का अध्ययन करेंगे। भाग लेने वाले पदार्थों की भौतिक अवस्था को सूचित करने के लिये निम्न पद संक्षेप में प्रयुक्त होते हैं :

(s) = ठोस, (l) = द्रव, g = गैस अथवा वाष्प, (aq) = जलीय विलयन

अतः पूर्व दी गई अभिक्रियाए अधिक परिशुद्धता से निम्न प्रकार लिखी जा सकती हैं:



$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$$



$$\text{तथा} \quad C_2H_6O(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

रासायनिक समीकरण में अवशोषित एवं निकलने वाली ऊष्मा, ताप, दाब आदि को भी अतिरिक्त जानकारी के लिए सम्मिलित किया जाता है। इसके बारे में यथार्थ स्थानों पर विचार किया जाएगा।

---

* समीकरणों में यदि आवेशित कण (उदाहरणार्थ आयन हों) तो उन्हें आवेश के संरक्षण (Conservation of Charge) की भी अवश्य पूर्ति करनी चाहिए। इस विषय पर हम बाद में विचार करेंगे।

1.5.2 रासायनिक समीकरणों का महत्व

संतुलित समीकरण में अधिक मात्रात्मक जानकारी रहती है। चूंकि इसकी व्याख्या कई प्रकार से की जा सकती है। इसलिए पहले ऐसी अभिक्रियाओं पर विचार करें जिनमें सभी भागीदार गैसें हैं। उदाहरणार्थ, समीकरण



$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O$ का अर्थ है,

हाइड्रोजन के 2 अणु + आक्सीजन का 1 अणु = भाप के 2 अणु, अथवा

हाइड्रोजन के $2(6.02\times10^{23})$ अणु + आक्सीजन के (6.02×10^{23}) अणु = भाप के $2(6.02\times10^{23})$ अणु

अथवा हाइड्रोजन के 2 अणु + आक्सीजन का 1 अणु = भाप के 2 अणु

अथवा हाइड्रोजन के 4.032 g + आक्सीजन के 32.00 g = भाप के 36.03 g

अथवा 44.0 लिटर हाइड्रोजन + 22.4 लिटर आक्सीजन = 44.8 लिटर भाप (STP पर)।

अत: गैसीय अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण अभिकारकों तथा उत्पादों की मात्रात्मक जानकारी (i) अणु (अथवा परमाणु), (ii) मोल (iii) ग्राम तथा (iv) आयतन (यदि कोई भागीदार गैसीय अवस्था में हो) के रूप में देता है।

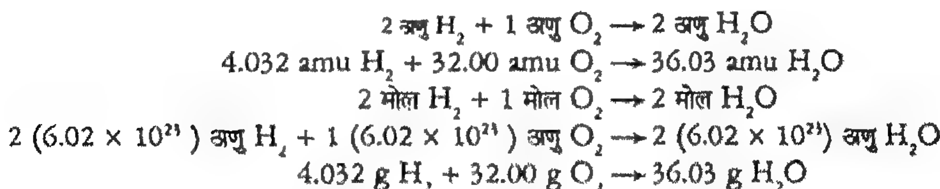
1.5.3 रासायनिक समीकरण के प्रयोग से गणनाएं

संतुलित रासायनिक समीकरण से अभिकारकों तथा उत्पादों के द्रव्यमान की गणना हो सकती है। हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन की अभिक्रिया द्वारा जल के प्राप्त होने के समीकरण के बारे में विचार करें। इस अभिक्रिया का संतुलित समीकरण निम्न है,



$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

इस समीकरण की निम्न में से किसी भी प्रकार से व्याख्या की जा सकती है,



$$2 \text{ अणु } H_2 + 1 \text{ अणु } O_2 \longrightarrow 2 \text{ अणु } H_2O$$
$$4.032 \text{ amu } H_2 + 32.00 \text{ amu } O_2 \longrightarrow 36.03 \text{ amu } H_2O$$
$$2 \text{ मोल } H_2 + 1 \text{ मोल } O_2 \longrightarrow 2 \text{ मोल } H_2O$$
$$2\ (6.02\times10^{23}) \text{ अणु } H_2 + 1\ (6.02\times10^{23}) \text{ अणु } O_2 \longrightarrow 2\ (6.02\times10^{23}) \text{ अणु } H_2O$$
$$4.032 \text{ g } H_2 + 32.00 \text{ g } O_2 \longrightarrow 36.03 \text{ g } H_2O$$

ये सभी प्रारूप शब्दों में बताए जा सकते हैं। उदाहरणार्थ अन्तिम प्रारूप का अर्थ है कि 4.032 g हाइड्रोजन, 36.03 g जल बनाने के लिए 32.00 g ऑक्सीजन से क्रिया करती है।

वास्तव में द्रव्यमान के लिए हम कोई भी इकाई ले सकते हैं। इस प्रकार, पौंडो (lbs) के पदों में उपरोक्त समीकरण का अर्थ निम्न प्रकार होगा—



$$4.032 \text{ lbs } H_2 + 32.00 \text{ lbs } O_2 \longrightarrow 36.03 \text{ lbs } H_2O$$

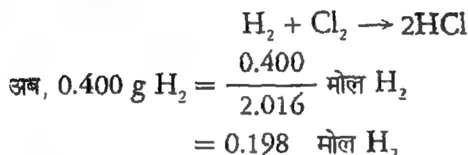
अभिकारकों तथा उत्पादों की मात्रा के बारे में विभिन्न प्रकार की मात्रात्मक जानकारी निम्नलिखित उदाहरणों के रासायनिक समीकरण से सुविधापूर्वक प्राप्त की जा सकती है।

उदाहरण *1.9*

0.400 g हाइड्रोजन (H_2) के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन क्लोराइड बनाने के लिए क्लोरीन के कितने ग्राम की आवश्यकता है ? बने हुए HCl की मात्रा की भी गणना करें।

हल

इस अभिक्रिया का संतुलित समीकरण है—

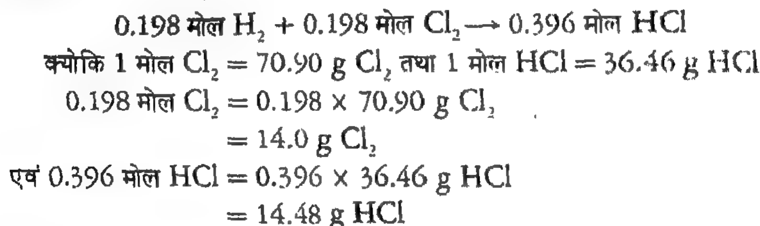


$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

$$\text{अब, } 0.400 \text{ g } H_2 = \frac{0.400}{2.016} \text{ मोल } H_2$$

$$= 0.198 \text{ मोल } H_2$$

इस समीकरण से स्पष्ट है कि,



$$0.198 \text{ मोल } H_2 + 0.198 \text{ मोल } Cl_2 \longrightarrow 0.396 \text{ मोल HCl}$$

$$\text{क्योंकि } 1 \text{ मोल } Cl_2 = 70.90 \text{ g } Cl_2 \text{ तथा } 1 \text{ मोल HCl} = 36.46 \text{ g HCl}$$

$$0.198 \text{ मोल } Cl_2 = 0.198 \times 70.90 \text{ g } Cl_2$$

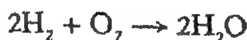
$$= 14.0 \text{ g } Cl_2$$

$$\text{एवं } 0.396 \text{ मोल HCl} = 0.396 \times 36.46 \text{ g HCl}$$

$$= 14.48 \text{ g HCl}$$

ध्यान दे कि इसमें द्रव्यमान के संरक्षण का नियम का पालन किया गया है क्योंकि 0.400 g H_2, 14.48 g Cl_2 से क्रिया करके 14.4 g HCl बनाता है। वास्तव में हम HCl a; q'rh af zhAhth agt; a, cswsgu!w vja; qh&hh af af zhAhth H_2 तथा Cl_2 के द्रव्यमानों को जोड़ कर सकते हैं।

प्रायः अभिकारक संतुलित समीकरण के अनुपात में उपस्थित नहीं होते। निम्न अभिक्रिया पर विचार करें।



$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

यदि अभिक्रिया मिश्रण में 2 मोल H_2 तथा 2 मोल O_2 हो, तो इससे स्पष्ट है कि केवल 1 मोल ऑक्सीजन काम आएगी तथा 1 मोल ऑक्सीजन बच जाएगी। ऐसी अवस्था में हाइड्रोजन को सीमक अभिकारक (Limiting Reactant) कहते हैं, क्योंकि इसकी सान्द्रता उत्पाद की मात्रा को सीमित करती है। निम्न समस्या एक ऐसे ही सीमक अभिकारक वाली अभिक्रिया का उदाहरण है, जिसमें मोल – संख्या की अपेक्षा अभिकारकों के द्रव्यमान दिए गए हैं।

उदाहरण 1.10

3.00 g हाइड्रोजन 29.00 g O_2 से क्रिया करके जल बनाता है.

(1) कौन सा सीमक अभिकारक है ?
(2) जल बनने की उच्चतम मात्रा की गणना करें ?
(3) बिना क्रिया किए हुए अभिकारक की मात्रा की गणना करें ?

हल

पहले हम सभी द्रव्यमानों को मोलों में दर्शाते हैं। क्योंकि हाइड्रोजन का मोलर द्रव्यमान (Molar Mass) = 2.016 g तथा O_2 का मोलर द्रव्यमान (Molar Mass) = 32.00 g है, इसका अर्थ है कि,

$$3.00\ g\ H_2 = \frac{3.00}{2.016}\ \text{मोल}\ H_2 = 1.49\ \text{मोल}\ H_2$$

$$\text{तथा}\ 29.00\ g\ O_2 = \frac{29.00}{32.00}\ \text{मोल}\ O_2 = 0.9061\ \text{मोल}\ O_2$$

अभिक्रिया का सन्तुलित समीकरण निम्न है :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

1.49 मोल H_2 को $\frac{1.49}{2}$ = (0.745) मोल O_2 चाहिए ताकि 1.49 मोल जल बन सके। क्योंकि आवश्यकता से अधिक ऑक्सीजन मोजूद है, इसलिए

(1) हाइड्रोजन सीमक अभिकारक है,
(2) अधिकतम जल की पाई जाने वाली मात्रा 1.49 मोल H_2O है,
(3) 0.906 – 0.745 मोल अर्थात 0.161 मोल O_2 अभिक्रिया मिश्रण में अनभिक्रिया अवस्थामें शेष रह जाएगा।

विलयनों की अभिक्रियाएँ अधिक प्रचलित होने के कारण अब हम विलयनों की रासायनिक गणनाओं के बारे में बताएंगे। प्रथम प्रश्न यह है कि विलयन के दिए हुए आयतन में उपस्थित पदार्थ की मात्रा को कैसे बताया जाए। ऐसा करने की अनेक विधियां है। उदाहरणार्थ विलयन की सान्द्रता बताने के लिए 100 g विलयन में जितने ग्राम विलेय के उपस्थित हैं, वह उसकी सान्द्रता को बताता है। परन्तु सबसे सुविधाजनक प्रक्रिया में विलेय के मोलों की संख्या को दिये हुए आयतन के विलयन में बताया जाता है। अत : विलेय की विलयन में मोलरता, विलेय के मोलों की एक लिटर (1 L) में संख्या के रूप में परिभाषित की जाती है।

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलयन के लिटर}}$$

मोलरता की इकाई मोल प्रति लिटर (molar) अथवा मोल प्रति घन डेसीमीटर ($mol \times dm^3$) है। प्रतीक M का प्रयोग मोलर सान्द्रता को प्रदर्शित करने में होता है।

उदाहरण 1.11

सोडियम हाइड्रोक्साइड (NaOH) के 18.25 g को शुद्ध जल में घोलकर 1.000 L विलयन तैयार किया गया। विलयन में NaOH की मोलरता की गणना करें।

NaOH का मोलर द्रव्यमान = 40.00 g

$$18.25 \text{ g NaOH} = \frac{18.25}{40.00} \text{ मोल NaOH}$$

$$= 0.4562 \text{ मोल NaOH}$$

क्योंकि NaOH की यह मात्रा 1.000 L विलयन में उपस्थित है।

इसलिए, विलयन की मोलरता = $0.4562 \text{ mol } L^{-1} = 0.4562 \text{ M}$

उदाहरण 1.12

NaOH के 18.25 g को शुद्ध जल में घोल कर 200 cm^3 विलयन तैयार किया गया। NaOH विलयन की मोलरता की गणना करें।

हल

हमने उदाहरण 2.11 में देखा कि 18.25 g NaOH, 0.4562 मोल NaOH के संगत है। परंतु यह मात्रा अब 200 cm^3 विलयन मे उपस्थित है। इसलिए 1.000 L में उपस्थित मात्रा है,

$$\frac{0.4562 \times 1000}{200} \text{ मोल} = 2.281 \text{ मोल NaOH}$$

NaOH की मोलरता = $2.281 \text{ mol } L^{-1} = 2.281 \text{ M}$

यदि हम ज्ञात मोलरता का एक निश्चित आयतन ले तो विलयन के इस आयतन में विलेय की मात्रा की गणना कर सकते हैं, जैसा कि अगले उदाहरण में दिखाया गया है।

उदाहरण 1.13

250 cm^3 के 0.500 M NaCl विलयन में कितने मोल तथा कितने ग्राम सोडियम क्लोराइड (NaCl) उपस्थित है।

हल

0.500 M NaCl के 1 लिटर में या 100 cm^3 विलयन में 0.500 मोल NaCl है।

$$250\ cm^3 \text{ में NaCl के मोलों की संख्या} = \frac{0.500}{4} \text{ मोल NaCl}$$

0.125 मोल NaCl का मोलर द्रव्यमान = 58.44 g

0.125 मोल NaCl का द्रव्यमान = 58.44 × 0.125 g NaCl

= 7.30 g NaCl

0.500 M NaCl विलयन के 250 cm^3 में NaCl की मात्रा = 7.30 g

प्राय: यह जानना अनिवार्य है कि विलेय का कितना द्रव्यमान दी गई मोलरता के निश्चित आयतन का विलयन बनाने को चाहिए जैसा अगले उदाहरण में दिखाया गया है।

उदाहरण 1.14

0.250 M बेरियम क्लोराइड ($BaCl_2$) के 100 cm^3 विलयन के लिए कितने ग्राम बेरियम क्लोराइड के चाहिए ?

हल

$BaCl_2$ का मोलर द्रव्यमान = 208.2 g

इसलिए 1 L (अथवा 1000 cm^3) 1 m $BaCl_2$ को 208.2 g $BaCl_2$ चाहिये। अथवा 100 cm^3

$$1M\ BaCl_2 \text{ विलयन मे } \frac{208.2\ g}{10} = 20.82\ g\ BaCl_2 \text{ चाहिए}$$

$$\text{अथवा } 100\ Cm^3,\ 0.250\ M\ BaCl_2 \text{ घोल मे } \frac{20.82\ g}{4} = 5.205\ g\ BaCl_2 \text{ चाहिए।}$$

अत: यदि 5.025 g $BaCl_2$ को स्रावित जल में घोला जाये तथा आयतन को 100 cm^3 तक बढ़ाया जाये, तो प्राप्त विलयन में बेरियम क्लोराइड 0.250 g होगा।

हाइड्रोक्लोरिक, सल्फ्यूरिक, नाइट्रिक अम्ल सान्द्र जलीय विलयनों के रूप में मिलते हैं। प्रयोगशाला में प्रयोग होने वाले विलयन सान्द्र अम्ल की निश्चित मात्रा में जल की निश्चित मात्रा मिलाने से बनते हैं। यदि अम्ल का घनत्व ज्ञात है तो तनु अम्ल की मोलरता की सुविधा से गणना की जा सकती है।

उदाहरण 1.15

सान्द्र जलीय सल्फ्यूरिक अम्ल द्रव्यमान में 98% है तथा इसका घनत्व 1.84 g cm^{-3} है। सान्द्र अम्ल का कितना आयतन 5.0 L, 0.500 M H_2SO_4 विलयन बनाने के लिए चाहिए ?

हल

1.0 L, 0.5000 M H_2SO_4 में 0.500 मोल H_2SO_4 है, 0.500 M H_2SO_4 के 5.0 L में 2.500 मोल H_2SO_4 के है। क्योंकि H_2SO_4 का मोलर द्रव्यमान = 98.98 g है।

$$\therefore \text{ 2,500 मोल } H_2SO_4 \text{ का द्रव्यमान} = 98.08 \times 2.50 \text{ g } H_2SO_4$$
$$= 245 \text{ g } H_2SO_4$$

परन्तु द्रव्यमान के अनुसार सल्फ्यूरिक अम्ल 98% है, इसलिए सान्द्र अम्ल की मात्रा जिसमें

$$245 \text{ g } H_2SO_4 \text{ है} = \frac{245 \times 100\text{g}}{98}$$
$$= 250 \text{ g सान्द्र अम्ल}$$

सान्द्र अम्ल का घनत्व 1.84 g cm^{-3} है। इसलिए cm^3 मे आयतन जिसमें 250 g सांद्र अम्ल के है

$$= \frac{250}{1.84} \text{ cm}^3$$
$$= 136 \text{ cm}^3$$

अतः 0.500 M H_2SO_4 विलयन के 5.0 L के लिए हम 136 cm^3 सान्द्र अम्ल को लेकर आयतन 5.0 लिटर बनाते हैं।

जलीय विलयनों को मिलाने से रासायनिक अभिक्रियाएँ होती हैं। एक अथवा अधिक उत्पादों की मात्रा निर्धारित करने के लिए अभिकारकों के विलयनों के आयतन तथा उनकी मोलरता ज्ञात होनी चाहिए।

उदाहरण 1.16

0.250 M Na_2SO_4 विलयन के 500 cm^3 को 15.00 g $BaCl_2$ के जलीय विलयन में मिलाया जाता है जिससे अविलेय $BaSO_4$ का श्वेत अवक्षेप बनता है। $BaSO_4$ के कितने मोल तथा कितने ग्राम बनते हैं,

हल

अभिक्रिया का संतुलित समीकरण है,



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

अब हम अभिकारकों के मोलों की संख्या ज्ञात करेंगे।

क्योंकि 0.250 M Na_2SO_4 के 1 L (अथवा 1000 cm^3) मे 0.250 मोल Na_2SO_4 है,

इसलिए, 0.250 M Na_2SO_4 के 500 cm^3 में मोलों की संख्या $= \frac{0.250}{2}$ मोल Na_2SO_4

1 मोल $BaCl_2$ का द्रव्यमान = 208.2 g

इसलिए 15.00 g $BaCl_2$ मे मोलों की संख्या $= \frac{15.00}{208.2}$ मोल $BaCl_2$

= 0.0720 मोल $BaCl_2$

अभिक्रिया समीकरण से यह स्पष्ट है कि 0.0720 मोल $BaCl_2$, 0.0720 मोल Na_2SO_4 से क्रिया कर के 0.0720 मोल $BaSO_4$ बनाता है। (अभिक्रिया मिश्रण में Na_2SO_4, $BaCl_2$ का आधिक्य है अतः $BaCl_2$ सीमक अभिकारक (Limiting reagent) है।

$BaSO_4$ का ग्रामों मे द्रव्यमान निकालने के लिये हम ध्यान देते हैं कि,

1 मोल $BaSO_4$ का द्रव्यमान = 233.4 g $BaSO_4$

0.0720 मोल $BaSO_4$ का द्रव्यमान = 233.4 × 0.0720 g $BaSO_4$

= 16.80 g $BaSO_4$

अभ्यास

1.1 निम्न संख्याओं में प्रत्येक के सार्थक अंक बताइए :
(i) 2.653×10^1 (ii) 0.00368 (iii) 653 (iv) 0.368 (v) 0.0300

1.2 निम्न संख्याओं को चार सार्थक अंकों तक बताइए :
(i) 5.607892 (ii) 32.392800 (iii) 1.78986×10^3 (iv) 0.007837

1.3 निम्न गणनाओं के परिणामों को सार्थक अंकों की लगभग संख्या में बताइए :
(i) $\dfrac{3.24\times0.08666}{5.006}$ (ii) 0.58+324.65 (iii) $943\times0.00345+101$

1.4 भारत की जनसंख्या को वैज्ञानिक संकेत के आधार पर बताएँ। (1981 की जनगणना संख्या का प्रयोग करें)।

1.5 निम्न में से प्रत्येक को SI मात्रक में बताएँ :
(i) 93 दशलक्ष्य मील (यह धरती तथा सूर्य की बीच की दूरी है)।
(ii) 5.2 इन्च (यह भारतीय नारी की औसत ऊँचाई है)।
(iii) 100 मील प्रति घन्टा (यह राजधानी एक्सप्रेस की सामान्य गति है)।
(iv) 14 पाउन्ड प्रति वर्ग इन्च (यह वायुमण्डलीय दाब है।
(v) 0.74 Å (यह हाइड्रोजन के अणु की बंध लम्बाई है)।
(vi) 46°C (यह दिल्ली की गर्मी का उच्चतम तापमान है)।
(vii) 150 पाउण्ड (यह भारतीय पुरूष का औसत भार है)।

1.6 (अ) निम्नलिखित का शुद्ध पदार्थों अथवा मिश्रणों में वर्गीकरण करें।
(ब) शुद्ध पदार्थों के तत्वों, यौगिकों तथा मिश्रणों को समांगी तथा विषमांगी में बांटें.
(i) दूध (ii) वायु (iii) ग्रेफाइट (iv) डायमेन्ड (v) गैसोलीन (vi) टूटी का पानी (vii) स्रावित जल (viii) ऑक्सीजन (ix) एक रुपया का सिक्का (x) 33 कैरेट गोल्ड (xi) स्टील (xii) आयरन (xiii) सोडियम क्लोराइड (xiv) आयोडीन युक्त लवण।

1.7 निम्न में से कौन से मिश्रण समांगी हैं ?
1. लकड़ी 2. टूटी का जल 3. धुआँ 4. मृदा 5. बादल

1.8 निम्न मिश्रणों को आप कैसे पृथक करेंगे ? जितनी विधियां आप समझा सकते हैं, बताइए—
1. लवण तथा जल 2. बालू तथा जल 3. तेल एवं जल 4. लोहचूर्ण तथा बुरादा 5. शीशा पाउडर तथा चीनी।

1.9 (अ) जब 4.2 g $NaHCO_3$ (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट) को 10.0 g CH_3COOH (एसिटिक अम्ल) के विलयन में मिलाया गया तो यह पाया कि 2.2g CO_2 वायुमण्डल में निकली। बचे हुए अवशेष का भार 12.0 g था। यह दिखाइए कि ये प्रेक्षण द्रव्यमान के संरक्षण के नियम के अनुसार हैं।
(ब) यदि 6.3 g $NaHCO_3$, 15 g CH_3COOH अम्ल के विलयन में मिलाया जाय तो

अवशेष का भार 18.0 g मिलता है। अभिक्रिया में निकलने वाले CO_2 का द्रव्यमान क्या है ?

1.10 कार्बन तथा ऑक्सीजन मिलकर दो यौगिक बनाते हैं। इनमें से एक में कार्बन अंश 42.9% है जब कि दूसरे में यह 27.3% है। दिखाएं कि यह आंकड़े गुणित अनुपात नियम के अनुसार है।

1.11 निम्न में परमाणुओं की संख्या की गणना करें।
 (i) 52 मोल He
 (ii) 52 amu He
 (iii) 52 g He

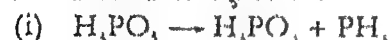
1.12 KBr (पोटैशियम ब्रोमाइड) में 32.9% पोटैशियम है। यदि 6.40 g ब्रोमीन 3.60 g पोटैशियम से अभिक्रिया करे तो पोटैशियम के उन मोलों की संख्या की गणना करें जो ब्रोमीन से क्रिया करके KBr बनाते हैं।

1.13 जिन यौगिकों के अणुसूत्र निम्न हैं, उनके मूलानुपाती सूत्र लिखें।
 (i) C_6H_6 (ii) C_6H_{12} (iii) H_2O_2 (iv) H_2O (v) Na_2CO_3 (vi) B_2H_6 (vii) N_2O_4

1.14 क्लोरोफिल, पौधों को हरा रंग देने वाला पदार्थ है तथा इसके कारण प्रकाश संश्लेषण होता है। इसमें 2.68% मैग्नीशियम भारानुसार रहता है। 2.00 g क्लोरोफिल में मैग्नीशियम के परमाणुओं की संख्या की गणना करें।

1.15 (अ) ब्यूट्रिक अम्ल में केवल C, H तथा O होते हैं। ब्यूट्रिक अम्ल के 4.24 mg के एक प्रतिदर्श को पूर्णतया जलाया गया। इससे 8.45 mg कार्बन डाइऑक्साइड तथा 3.46 mg जल बना। ब्यूट्रिक अम्ल में प्रत्येक तत्व का प्रतिशत द्रव्यमान क्या है ?
 (ब) यदि ब्यूट्रिक अम्ल की तात्विक संरचना में 54.2% C, 9.2% H तथा 36.6% O हो, तो इसका मूलानुपाती सूत्र निर्धारित करें।
 (स) ब्यूट्रिक अम्ल का अणु भार प्रयोग द्वारा 88 amu निर्धारित किया गया। इसका अणु सूत्र क्या है ?

1.16 निम्न समीकरणों को संतुलित करें:


 (i) $H_3PO_3 \longrightarrow H_3PO_4 + PH_3$


 (ii) $Ca + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$


 (iii) $Fe_2(SO)_3 + NH_3 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + (NH_4)_2SO_4$

1.17 (अ) NaOH के 0.38 g भार को पानी में घोल कर अनुमापी फ्लास्क में 50.0 cm^3 तक बनाया गया। प्राप्त विलयन की मोलरता क्या है ?
 (ब) 0.15 M NaOH के 27 cm^3 में NaOH के कितने मोल होते हैं।

1.18 व्यावसायिक प्रकार से प्राप्त सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में द्रव्यमान के अनुसार 38% HCl है।
 (अ) इस विलयन की मोलरता क्या है? इसका घनत्व 1.19 g cm^{-3} है।
 (ब) सान्द्र HCl का कितना आयतन 0.10 M HCl के 1.00 L को बनाने के लिए चाहिए।

1.19 साधारण लवण (NaCl) तथा चीनी ($C_{12}H_{22}O_{11}$) का क्रमशः 2 रुपया प्रति किलोग्राम एवं 6 रुपया प्रति किलोग्राम है। इनके मूल्य की प्रति मोल गणना करें।

तत्व, उनकी प्राप्ति तथा निष्कर्षण

(ELEMENTS, THEIR OCCURENCE AND EXTRACTION)

धरती माता के पास सब कुछ है

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे

- रासायनिक तत्वों का वितरण तथा पृथ्वी में उनकी उपस्थिति;
- पृथ्वी में रासायनिक तत्वों की उपस्थिति, वितरण तथा संघटन की व्याख्या करने में रसायन विज्ञान का महत्व;
- तत्वों को उनकी संयुक्त अवस्था से उनके रासायनिक गुणों पर आधारित विभिन्न विधियों द्वारा मुक्त करना;
- तत्वों के निष्कर्षण में उपयुक्त भिन्न प्रक्रम;
- धातुओं का गुणात्मक विश्लेषण।

पृथ्वी पर मिलने वाले सभी पदार्थ रासायनिक तत्वों से बने हैं। तत्वों में से लगभग 2/3 धातु हैं। हमारे दैनिक जीवन में काम आने वाली कुछ परिचित धातुएं लोहा, ताँबा, ऐलुमिनियम, टिन, लैड, गोल्ड, सिल्वर, निकल तथा मर्करी हैं। कुछ अधातु हाइड्रोजन, कार्बन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर तथा फास्फोरस हैं। रासायनिक तत्व पूरे धरती पर फैले हुए हैं। कुछ तत्व नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, नोबल (उत्कृष्ट) गैसें तथा सोना मुक्त अथवा प्राकृतिक अवस्था में मिलते हैं, जबकि अधिकांश अन्य तत्व संयुक्त अवस्था में मिलते हैं। ऐसा तत्वों की विभिन्न रासायनिक अभिक्रियता के कारण होता है।

संयुक्त अवस्था में मिलने वाले तत्व प्रायः ऑक्साइड, कार्बोनेट, सल्फाइड तथा सिलिकेट के रूप में उपस्थित होते हैं। सारणी 2.1 में कुछ तत्वों तथा उनकी उपस्थिति के बारे में बताया गया है।

सारणी 2.1

तत्व तथा उनकी उपस्थिति

(ELEMENTS AND THEIR OCCURENCE)

तत्व	उपस्थिति की प्रकृति
आयरन	आक्साइड
	आयरन आक्साइड (Fe_2O_3) (हेमेटाइट)
	आयरन आक्साइड (Fe_2O_3, FeO) (मैग्नेटाइट)
ऐलुमिनियम	ऐलुमिनियम ऑक्साइड हाइड्रेट ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) (बाक्साइट)
मैंगनीज	मैंगनीज डाइऑक्साइड (MnO_2) (पाइरोलुसाइट)
	कार्बोनेट
कैल्सियम	कैल्साइट ($CaCO_3$)
मैग्नीशियम	डोलोमाइट ($MgCO_3$, $CaCO_3$)
कापर	मैलाकाइट ($CuCO_3$, $Cu(OH)_2$)
	सिलिकेट:
मैग्नीशियम	कैल्सियम मैग्नीशियम सिलिकेट($CaSiO_3 .3MgSiO_3$) (ऐस्बेस्टस)
	सल्फाइड
आयरन	आयरन सल्फाइड (FeS) (पाइराइट्स)
कापर	आयरन कापर सल्फाइड (Cus Fes) (कापर पाइराइट्स)
मर्करी	मर्करी सल्फाइड (HgS) (सिनेबार)
जिंक	जिंक सल्फाइड (ZnS) (जिंक ब्लेंड)
लैड	लैड सल्फाइड (PbS) (लैड ग्लान्स)

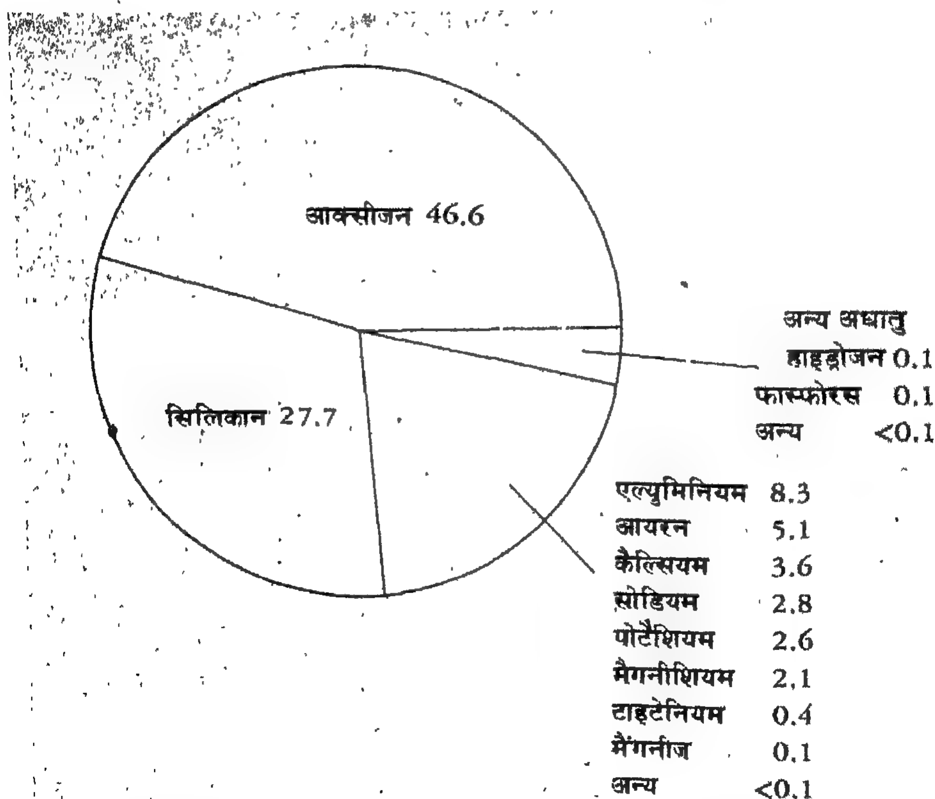
यह जानना रोचक होगा कि कुछ विशेष तत्व क्यों ऑक्साइडों के रूप में, कुछ सल्फाइडों के रूप में तथा अन्य जटिल सिलिकेटों के रूप में मिलते हैं। इसका कारण इन तत्वों का रसायन है।

2.1 तत्वों के स्रोत के रूप में धरती

धरती के विभिन्न भागों में तत्वों का वितरण भिन्न-भिन्न है (चित्र 2.1)। धरती की सतह का लगभग 80% जल से ढका है तथा यह तत्वों के उद्‌गम का मुख्य साधन है। सागर में अधिक संख्या मे तत्व रहते है।

पृथ्वी को ढकने वाली गैसों का मिश्रण वायुमंडल कहलाता है। वायुमंडल में मुख्यतः नाइट्रोजन (78.09%), ऑक्सीजन (20.95%) तथा कुछ अन्य गैसे (<1%) हैं। तत्वों का सागर तथा वायुमंडल में वर्तमान वितरण धरती के निर्माण के समय हुई जटिल रासायनिक अभिक्रियाओं का परिणाम है।

धरती के ठोस अवस्था को 'लिथोस्फीयर' कहते हैं जिसमें अनेक प्रकार की चट्टानें होती हैं। 'लिथोस्फीयर' तत्वों की प्राप्ति का मुख्य उद्‌गम है। यह समझना अनिवार्य है कि धरती मे द्रव्य की उपस्थिति तीन विभिन्न अवस्थाओं (गैस, द्रव तथा ठोस) में होती है जिनमें इनका तात्विक संघटन अलग-अलग रहता है।

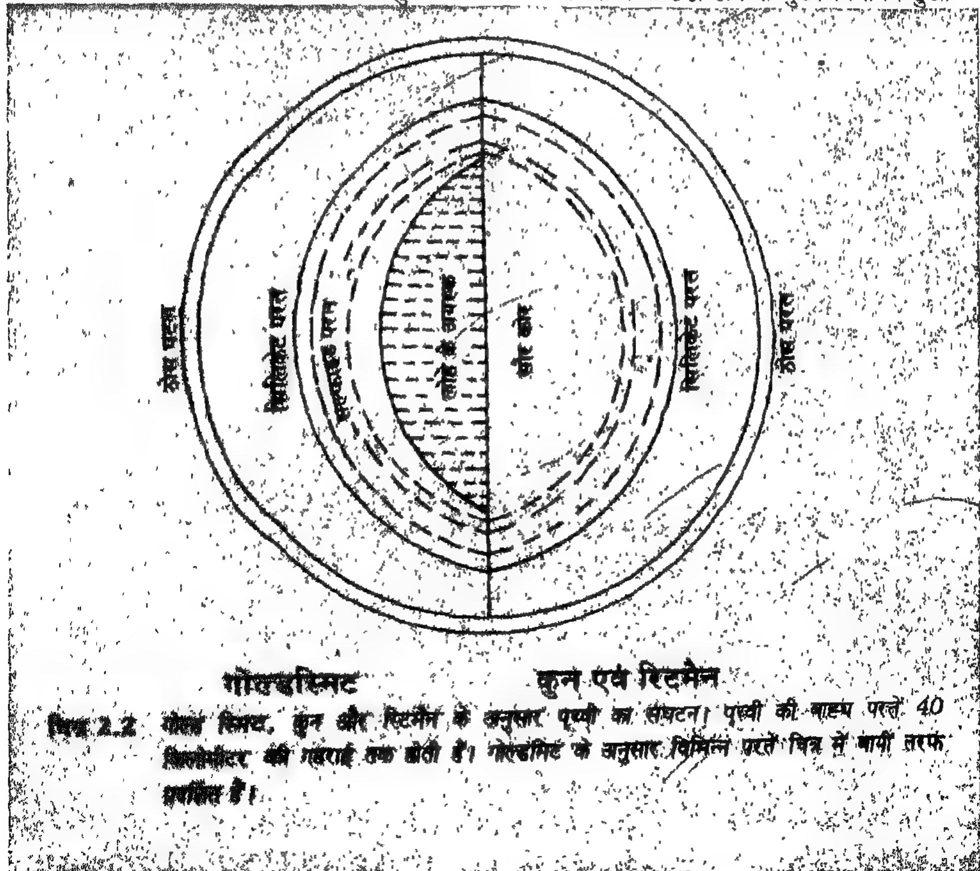


चित्र 2.1 *पृथ्वी के पटल में बहुतायत पाये जाने वाले तत्वों का प्रतिशत वितरण*

धरती के बारे में हमारा वर्तमान ज्ञान बी.एम. गोल्डश्मिट के प्रारम्भिक कार्य के कारण है। धरती की मुख्य अवस्थाओं का पृथक्करण धरती के बनने के समय गैसीय मिश्रण के ठंडा होते समय हुआ। धरती के ठंडा होने में प्रारंभिक गैसीय मिश्रण द्रवित होकर द्रव में परिवर्तित हो गए। इसके पश्चात जमने से विभिन्न प्रकार की चट्टानें बनी। भिन्न-भिन्न चट्टानों में तात्विक संघटन समान नहीं होता है। कालांतर में चट्टानों के अपक्षय से कुछ तत्व जलीय अवस्था में निष्कर्षित होकर अवसादी शैल तथा सागर जल बनाते हैं। चित्र 2.1 में धरती की सतह पर तत्वों का भिन्न-भिन्न प्रकार की चट्टानों में वितरण दिया गया है। हम देखते हैं कि सिलिकोन तथा ऑक्सीजन मिल कर धरती के कुल अवयवों का लगभग 75% बनाते हैं।

चित्र 2.1 से देखते हैं कि कुछ परिचित तत्व तांबा, टिन, मर्करी कम मात्रा में मिलते हैं। इन तत्वों के लोकप्रिय होने का कारण, इनके कुछ ही स्थानों पर उपस्थिति है तथा इनका अधिक प्रयोग इनके सुविधापूर्वक निष्कर्षण के कारण है।

धरती जैसे ठोस पदार्थ में एक क्रोड (मध्य भाग) होना चाहिए जो कि इसे विशेष आकार देने के लिए विभिन्न परतों से ढका हो। गोल्डश्मिट ने सुझाव दिया कि गैसीय द्रव्य के ठडा होने से मुख्य विभाजन हुआ



चित्र 2.2 गोल्ड स्मिथ, कुन और रिटमैन के अनुसार पृथ्वी का संघटन। पृथ्वी की बाह्य परतें 40 किलोमीटर की गहराई तक होती हैं। गोल्डश्मिट के अनुसार विभिन्न परतें चित्र में बायीं तरफ प्रदर्शित हैं।

जिससे विभिन्न क्षेत्र—धात्विक पपड़ी, मध्यवर्ती सल्फाइड परत जो सिलिकेट की पपड़ी से ढका होता है, तथा वायुमंडल में अलग-अलग हो गए (चित्र 2.2)। ठंडा होने की प्रक्रिया में इन परतों में विभिन्न द्रव्यों की सान्द्रता का अनुमान इन परतों की उपस्थिति से मिलता है। तत्वों का वितरण धात्विक क्रोड (सिडोफिल) सल्फाइड क्षेत्र (चाल्कोफिल) सिलिकेट पपड़ी (लिथोफिल) तथा वायुमंडल (एट्मोफिल) में अलग-अलग है। तत्वों का विभिन्न क्षेत्रों में वितरण सारणी 2.2 में दिया गया है। धरती की गैसीय अवस्था के भिन्न भिन्न भागों में तात्विक वितरण जो भिन्न-भिन्न संयोजनों में होता है अलग द्रव्यों के सापेक्ष स्थायित्व के कारण है। अनेक तत्व एक से अधिक परत में उपस्थित हैं, जो उनकी सुविधाजनक प्राप्ति के कारण है। एक अन्य विचार भी है। दो स्विस वैज्ञानिकों डब्ल्यू. कुन तथा ए. रिटमैन, के अनुसार धरती के क्रोड में सौर द्रव्य रहता है जिसमें 30% हाइड्रोजन होता है, जिसके पश्चात् पिघले हुए सिलिकेट आते हैं जो मैग्मा परत तथा पपड़ी से ढके होते हैं।

सारणी 2.2

तत्वों का विभिन्न परतों में वितरण

(DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN DIFFERENT LAYERS)

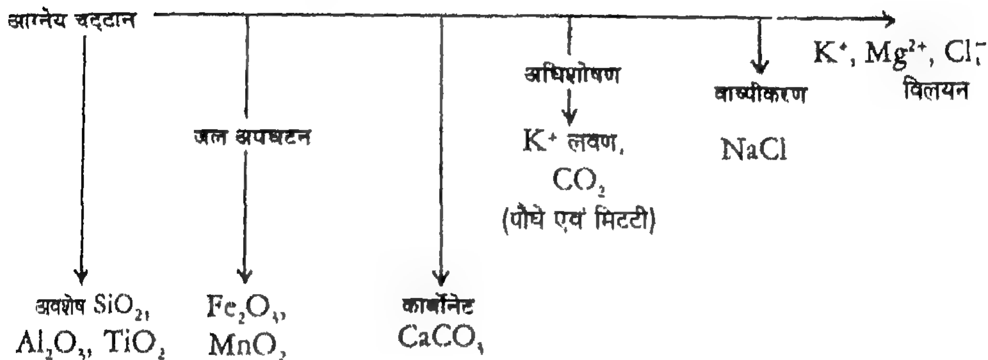
लिथोफिल	क्लोराइड, सल्फेट तथा कार्बोनेट Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba सिलिकेट तथा आक्साइड Be, Al, Si, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U,
ऐट्मोफिल	F, Cl, Br, I, B, C, Si, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe
सिडोफिल (धात्विक क्रोड)	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au.
चालकोफिल (सल्फाइड परत)	P, S, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi

धरती की पपड़ी का जमना वास्तव में द्रव्य का दीर्घकालीन (अरबों वर्षों का) प्रभाजी क्रिस्टलन (Fractional distillation) है जिससे आग्नेय चट्टानें (Igneous rocks) बनी हैं। इन चट्टानों को बनाने वाले तत्व इनके आयनिक माप के अनुसार हैं। यह आशा करना स्वाभाविक है कि Fe^{+}, Mg^{2+}, Na^{+}, और K^{+} जैसे कुछ निश्चित आयन वरीयता के क्रम में एलूमिनोसिलिकेट जैसे सिलिकेटों में समावेश करते हैं। ये खनिज धरती की पपड़ी का 4/5 भाग बनाते हैं।

आग्नेय चट्टानों का जल, कार्बन डाइक्साइड तथा ह्यूमिक अम्ल द्वारा वर्णात्मक निष्कर्षण अपक्षय (weathering) कहलाता है। इस प्रक्रिया में Na^{+}, Ca^{2+}, Fe^{2+} तथा Mg^{2+} अलग हो जाते हैं और TiO_2, Fe_2O_3 और SiO_2 अविलेय रूप में बच जाते हैं।

यह आपेक्षिक निष्कर्षण तत्वों के आवेश तथा आमाप के अनुपात पर निर्भर है। जिन तत्वों में यह अनुपात 4 से कम है (Na^{+}, Ca^{2+}, Fe^{2+} और Mg^{2+}), वे सुविधापूर्वक जल (सागर के जल) से निष्कर्षित हो जाते

हैं। जिन तत्वो में यह अनुपात 12 से अधिक है, वे सल्फेट तथा फ़ास्फेट जैसे आक्सो-एनायन बनाते हैं। मध्यवर्ती अनुपातों वाले तत्व अपचायक माध्यम में घुलते हैं तथा ऑक्सीकारक माध्यम में पुन: अवक्षेपित हो जाते हैं। ऑक्साइड वाले सिलिकेटों पर अपक्षय का प्रभाव नीचे दी गई स्कीम से जाना जा सकता है। यह तत्वों के कार्बोनेट, हाइड्राक्साइड, ऑक्साइड तथा क्लोराइड के रूप में उपस्थिति तथा उनके आंशिक पृथक्करण के बारे में बताता है।



रासायनिक अपक्षय अभिक्रिया (Chemical Weathering Process) द्वारा सिलिका (SiO_2), ऐलुमिना (Al_2O_3), लोहा और मैंगनीज़ के आक्साइड, लाइम, मैग्नीशिया, सोडा और पोटाश बनते हैं। अपक्षय का नाइट्रोजन तथा कार्बन चक्रों पर प्रभाव पड़ता है।

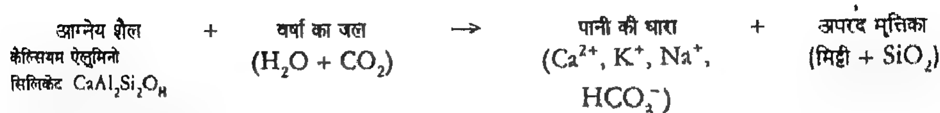
2.2 जीव विज्ञान में तत्व

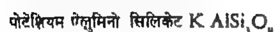
जीवों में कई तत्व संचित होते हैं। इसके अधिक परिचित उदाहरण समुद्री शैवाल में आयोडिन का बढ़ना, समुद्री ककड़ी में वैनेडियम का बढ़ना तथा पौधों के जीवन में पोटैशियम का बढ़ना है। इन तत्वों के संचय के अतिरिक्त, जीवों के विभिन्न भागों में भिन्न तत्व सांद्रित रहते हैं (उदाहरणार्थ हीमोग्लोबिन में लोहा (रक्त), कुछ विशेष पशुओं की आंखों में जस्ता तथा क्लोरोप्लास्ट में मैग्नीशियम)। क्लोरोप्लास्ट में मैंगनीज़, तांबे तथा लोहे की अत्यन्त अल्प मात्राएँ (traces) रहती हैं। जैव कार्यों में तत्वों के विशिष्ट संगुणन के कारणों की कम खोज की गई।

2.3 सागर में तत्व

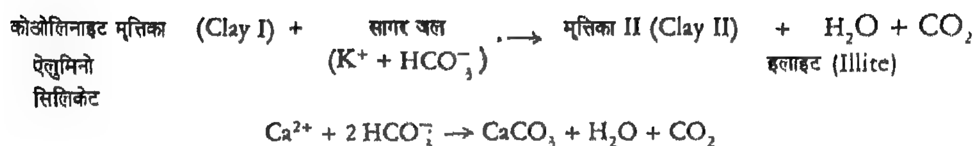
सागर का रसायन मुख्यतया जटिल अभिक्रियाओं का रसायन है। हम ने जाना है कि आग्नेय चट्टानों के

अपक्षय के पश्चात तत्वों का पानी द्वारा निष्कर्षण सागर के जल में विलेय लवणों के उद्गम का मुख्य साधन है। ये नीचे दी गई अभिक्रियाओं से दर्शाया जा सकता है जो सागर की प्रयोगशाला में होती है।





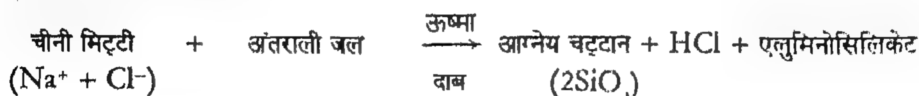




समुद्री जीव Ca^{2+} आयनों को $CaCO_3$ (कवच) में परिवर्तित करते हैं जो अवसाद (Sediments) बनाते हैं। HCl जो नीचे के समुद्री ज्वालामुखी से निकलता है, HCO_3^- से निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करता है :

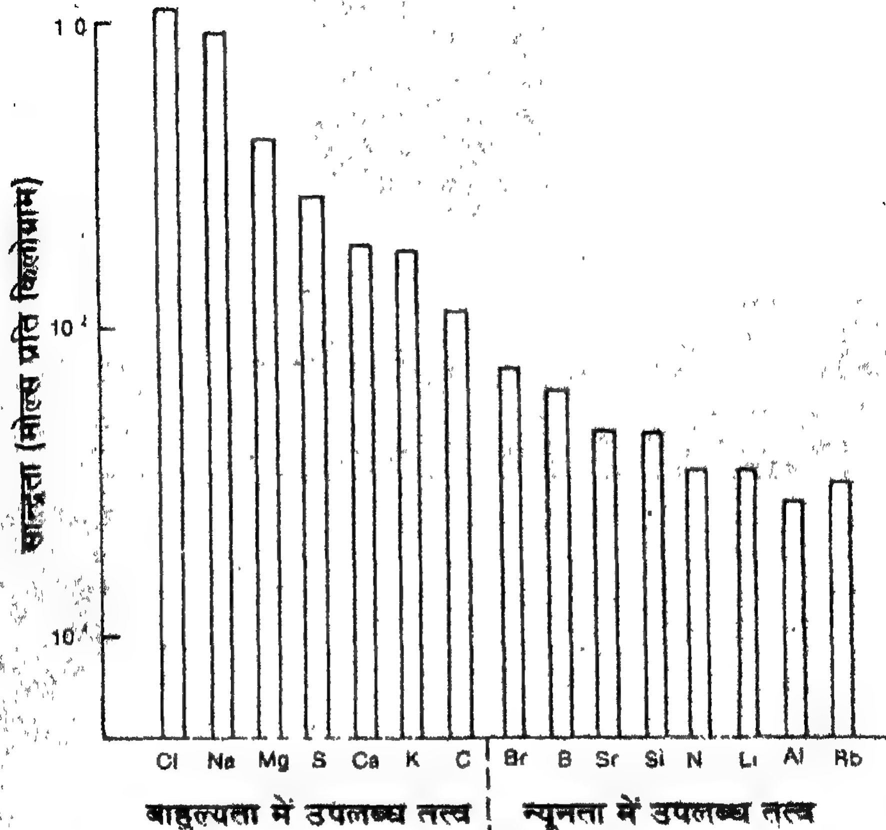


इस अभिक्रिया के पश्चात् चीनी मिट्टी के कायातरण से आग्नेय शैलो द्वारा Ca, K, Na के एलुमिनोसिलिकेट बनते हैं।





सागर के जल में तत्वों की आपेक्षिक संरचना चित्र 2.3 में प्रदर्शित की गई है। आप यह जान कर आश्चर्यचकित होंगें कि केवल चार तत्व Cl, Br, Na और Mg व्यापारिक रूप में सागर के जल से पुन: प्राप्त किए जा सकते हैं। मैगनीज़ के कण दुर्लभ धातुओं के अच्छे स्रोत हैं तथा इन धातुओं का निष्कर्षण लाभदायक होता है।



चित्र 2.3 समुद्र में तत्व

समुद्र-रसायनों का महान भण्डार
(OCEANS-THE GREAT STOREHOUSE OF CHEMICALS)

संसार के समुद्र अधिकतया खाद्य सामग्री तथा कच्चे पदार्थों (Raw Material) के स्रोत हैं किन्तु उनका उपयोग हम नहीं कर पाते। आने वाले समय इन उपयोगी पदार्थों के विशाल और अन्य पदार्थों के असीमित भंडार को प्राप्त करने के लिए पूरा प्रयास करेंगे।

नदियों तथा ज्वालामुखी उद्गार (Volcanic eruptions) जैसे स्रोतों से नियमित

रूप से खनिजों एवं धातुओं के लाखों टन समुद्र में सन्निक्षेपित (Dumped) होते रहते हैं। इनमें से कुछ समुद्र में विलयन के रूप में और कुछ समुद्री सतह पर निक्षेपित अवस्था में रहते हैं। समुद्री भण्डार के बारे में एक स्थूल अनुमान इस तथ्य से प्राप्त किया जा सकता है कि समुद्र द्वारा अधिकृत कुल आयतन लगभग 400 लाख टन घन किलोमीटर है जिसमें लाखों टन नमक प्रति घन मीटर आयतन में पाये जाते हैं।

समुद्री जल ब्रोमीन का एक अग्रणी स्रोत है। प्राकृतिक गैस, तेल, कोयला, सल्फर, सोना तथा टिन समुद्र से व्यवसायिक तौर पर निष्कर्षित पदार्थों में से हैं। धरातल की तुलना में समुद्र की निचली सतह पर निकेल, कापर तथा जिंक अधिक मात्रा में होते हैं। समुद्री घासें अकार्बनिक तथा कार्बनिक रसायन जैसे आयोडिन, एलगिनिक अम्ल (Aliginic Acid) एगर-एगर तथा लेमिनरिन (Laminarin) के महत्वपूर्ण स्रोत हैं।

समुद्री पानी से शुद्ध जल फ्लैश आसवन (Flash Distillation) (अर्थात् कम दाब पर आसवन) द्वारा प्राप्त किया जाता है। दुर्भाग्य से यह विधि खर्चीली है क्योंकि इसके लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए यह विधि वर्तमान में कुवैत तथा सऊदी अरब जैसे देशों जहाँ शुद्ध जल बहुत कम मात्रा में होता है और ऊर्जा अपेक्षाकृत सस्ती होती है, में प्रयोग में लाई जाती है। क्योंकि शुद्ध जल का माँग बढ़ता जा रहा है, इसलिए इसको प्राप्त करने के लिए समुद्री जल को लवण रहित करना एक महत्वपूर्ण विधि हो सकता है। वर्तमान में, 2000 से अधिक विलवणीकरण प्लांट (desalination Plant) कार्यरत हैं जो कम दाब पर आसवन, आयनों के विनिमय (Ion Exchange) या विपरीत परासरण (Reverse Osmosis) जैसी विधियों पर आधारित है।

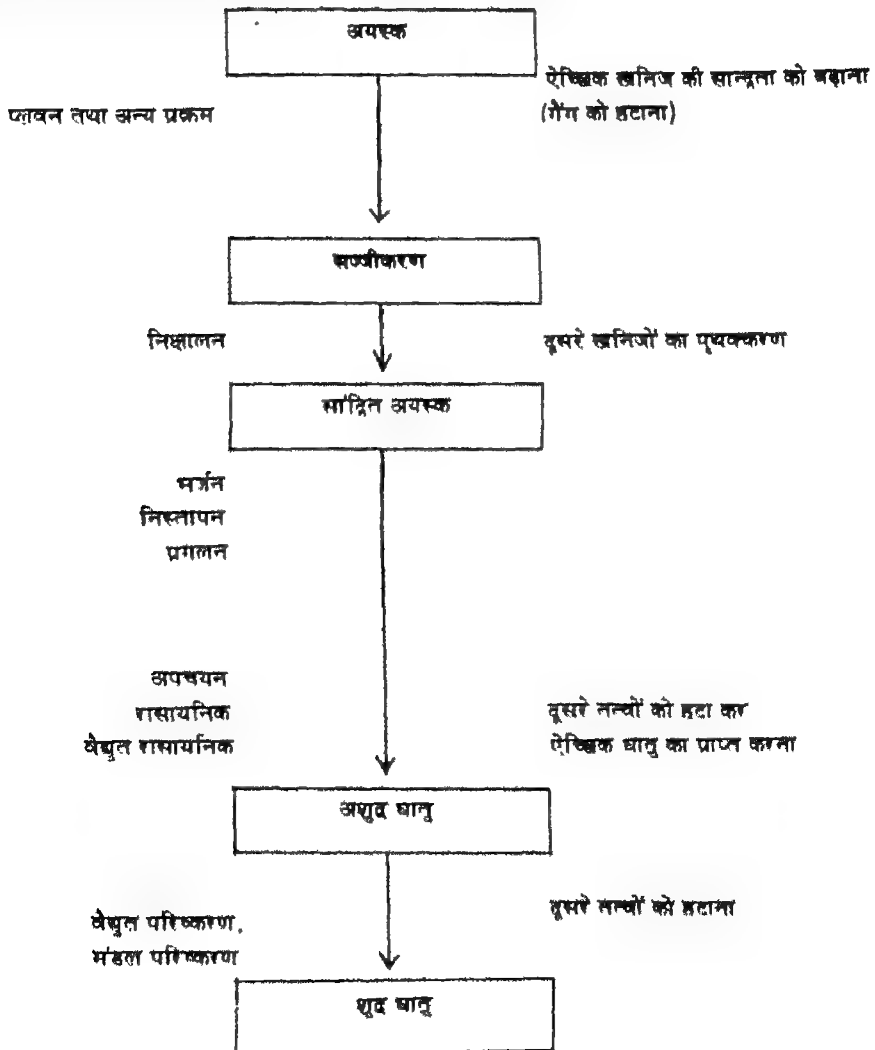
2.4 धातुओं का निष्कर्षण

हम जान चुके हैं कि धरती के निर्माण के समय कई तत्व एकत्रित होने की चेष्टा करते रहे। ये निक्षेप के रूप में पाए जाते हैं। प्राकृतिक रूप में मिलने वाला वह पदार्थ जिसमें धातु स्थाई यौगिक बनाते हैं, खनिज कहलाता हैं। कई खनिजों की संरचना प्रयोगशाला में संश्लेषित यौगिकों के समान है। परन्तु खनिज शुद्ध नहीं होते हैं। जिन खनिजों में धातु पर्याप्त मात्रा में सांद्रित होता है तथा वे ऐच्छिक धातुओं के व्यापारिक स्रोत होते हैं, उन्हें अयस्क कहते हैं। अयस्क खनिजों का मिश्रण है जिसमें प्राय: अपशिष्ट पदार्थ मिला रहता है, जो धातुओं के स्रोत में लाभदायक नहीं। अयस्क के अपशिष्ट पदार्थ को गैंग कहते हैं। गैंग (Gangue) का अधिक सामान्य घटक स्फटिक के रूप में सिलिका (SiO_2) है। अब हम भिन्न-भिन्न धातु कर्मीय प्रक्रियाओं पर विचार करेंगे जो धातुओं को उनके अयस्कों से निष्कर्षित करने के काम आते हैं।

2.4.1 धातु-कर्मीय अभिक्रियाएँ

अयस्कों में अवांछित द्रव्य रहते हैं। पहला चरण अयस्क को गैंग से पृथक करने का है। अयस्क को सान्द्र करने की विधि को सज्जीकरण (Beneficiation) प्रक्रम कहते हैं। सान्द्र अयस्क प्राप्त करने के पश्चात् धातु को अयस्क के अन्य अवयवों से मुक्त किया जाता है। इस प्रक्रम से प्राप्त धातु प्राय: अशुद्ध होता है। शुद्ध धातु भिन्न प्रक्रमों, जैसे वैद्युत परिष्करण (Electro Refining) मंडल परिष्करण (Zone Refining) तथा अन्य विधियों द्वारा प्राप्त की जाती है।

धातुओं को अयस्कों से बनाने की विधियों की रूपरेखा निम्नलिखित है।



ऊपरी प्रवाह-चित्र में भिन्न प्रक्रमों के कार्य दाहिनी ओर दिए गए हैं। बाईं ओर प्रयोग होने वाली भिन्न-भिन्न विधियाँ बताई गई हैं। अन्य विधियाँ भी हैं जो यहाँ नहीं लिखी गई है। ये विधियाँ अयस्क के प्रकार, धातु के निष्कर्षण के लिये चुने गए खनिज की प्रकृति तथा खनिज के प्रकार (जिसमें सान्द्र खनिज लेना है) पर निर्भर होती है। अब हम अयस्कों के सज्जीकरण (Beneficiation) में लागू सिद्धांतों का अध्ययन करेंगे।

2.4.2 अयस्क का सांद्रीकरण

सज्जीकरण प्रक्रम में पहला पद संदलन (Crushing) है। दलित अयस्क गैंग को हटाने तथा लाभदायक खनिज के पृथक्करण में अधिक लाभदायक है। प्राय: धातु-अयस्क गैंग से भारी होते हैं। अत: दलित अयस्क को पानी के के साथ बहाने से हल्की अशुद्धियां घुल कर बह जाती हैं तथा खनिज के भारी कण शेष रह जाते हैं। इस विधि को आद्रपेषण (Levigation) कहते हैं। सल्फाइड अयस्क से सान्द्रीकरण की सुविधाजनक प्रचलित विधि फेन प्लवन (Froth Flotation) है। खनिजों के पिसे टुकड़े पानी से भारी होने के कारण पानी में डूब जाते हैं। यदि हम पानी में वायु प्रवाहित करें तो अयस्क के कुछ टुकड़ों को तैरा सकते हैं। कुछ दाने वायु के बुलबुलों से चिपक कर सतह पर आ जाते हैं क्योंकि बुलबुले तथा अयस्क के दानों का औसत घनत्व पानी से कम है। अब एक विशेष अभिकारक को पानी में मिलाने पर दाने तथा वायु के बुलबुलों में बंधन प्रबल हो जाता है जिससे अयस्क के अधिक कण तैर सकते हैं। इस अभिकारक को संग्राहक (Collector) कहते हैं। भिन्न संग्राहकों के प्रयोग द्वारा एक-एक करके सभी खनिजों को यंत्रवत हटाया जा सकता है। इस ढंग से हमें सान्द्र खनिज मिल सकते हैं। गैंग पदार्थ तैरता नहीं बल्कि इन प्रचालनों में पानी की तह पर रहता है।

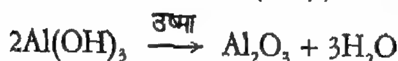
निक्षालन (Leaching) एक दूसरा प्रक्रम है जिसमें एक अयस्क से विशेष खनिज को अम्लों, क्षारों तथा अन्य अभिकर्मकों द्वारा वरणात्मक प्रकार से घोला जा सकता है। बॉक्साइट ($Al_2O_3.2H_2O$) का निक्षालन सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन द्वारा एक विशेष ढंग से होता है जिससे ऐलुमिना घुल जाता है तथा अविलेय भाग (अवांछित द्रव्य, सिलिका तथा अन्य आक्साइड) शेष आयन के रूप में रह जाते हैं। घुलित धातु के विलयन से पुन: अवक्षेपण अथवा क्रिस्टलन द्वारा प्राप्त कर सकते हैं।



$$Al_2O_3.2H_2O + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2O$$



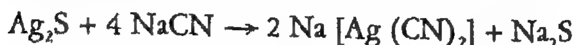
$$2NaAlO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$$



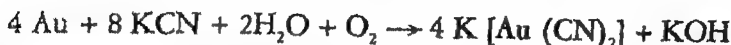
$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{उष्मा}} Al_2O_3 + 3H_2O$$

अयस्क को सान्द्र बनाने की अन्य पृथक्करण की विधियां हैं। ये विशेष गुणों पर आधारित हैं, जैसे गुरुत्वीय पृथक्करण, चुम्बकीय पृथक्करण, स्थिर वैद्युत पृथक्करण तथा प्रकाशीय पृथक्करण। मूल्यवान धातुओं, जैसे चांदी अथवा सोना को प्राप्त करने में निक्षालन (Leaching) काम में आता है। यहाँ हम संकुलन (जटिलता) के सिद्धान्त का प्रयोग करते हैं। इस प्रक्रम में सिल्वर तथा गोल्ड अपने सायनाइड जटिलों के रूप में निष्कर्षित होते हैं जो सुविधापूर्वक पानी में विलेय हैं।

सिल्वर के अयस्क (AgS, अरजेन्टाइट) तथा प्राकृतिक सोने की सोडियम अथवा पोटेशियम सायनाइड के जलीय विलयन से क्रिया करायी जाती है।



$$Ag_2S + 4\ NaCN \rightarrow 2\ Na\ [Ag\ (CN)_2] + Na_2S$$



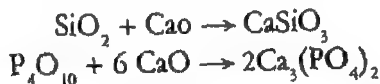
$$4\ Au + 8\ KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4\ K\ [Au\ (CN)_2] + KOH$$

आक्सीजन की उपस्थिति सोने को आक्सीकृत अवस्था में परिवर्तित करने के लिये अनिवार्य है। निश्चित जीवाणु निकायों में कुछ धातुएँ अयस्क से विशिष्ट प्रकार से निकाली जाती हैं। इसे कम सान्द्रता की धातुओं को अलग करने में प्रयोग करते हैं।

कुछ धात्विक सल्फाइटों को गर्म करके सल्फर को सुविधापूर्वक हटाया जा सकता है। इस प्रक्रम को भंजन (Roasting) अथवा प्रगलन (Smelting) कहते हैं। प्रगलन में अधिक ताप का प्रयोग करके गलित पदार्थ प्राप्त किया जाता है जो रासायनिक रूप से अपचयित हो सके। कभी कभी, ऐसे प्रचालन का उत्पाद धातु अथवा सल्फाइड तथा धातु का मिश्रण हो सकते हैं जिसमें प्रगलन के परिणाम स्वरूप धातु का प्रतिशत बढ़ जाता है। इस द्रव्य को मैट (Maite) कहते हैं।

2.4.3 धातुओं की प्राप्ति तथा उनका शुद्धीकरण

खनिजों में प्राय: धातुएँ आक्सीकृत अवस्था (यौगिकों के रूप में) होते हैं। उनके साथ अन्य अशुद्धियां रहती है। धातुओं की प्राप्ति में निम्नलिखित चरण होते हैं; (i) अयस्क में से अशुद्धियों को हटाना, (ii) खनिजों में से ऐच्छिक धातु को अलग करना। अशुद्धियों को हटाने की विधि उनकी प्रकृति पर निर्भर है। हमें ज्ञात है कि अशुद्धियों में अधिक बाहुल्य सिलिका तथा फास्फोरस के आक्साइडों की है। इन्हें गलित सिलिकेटों (Molten Silicates) तथा कैल्सियम के फास्फेटों में परिवर्तित कर के हटाया जाता है। कैल्सियम आक्साइड की उपस्थिति में इन आक्साइडों को गर्म कर के ऐसा किया जाता है।

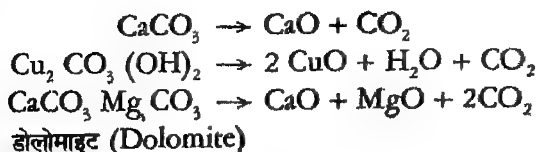


$$SiO_2 + Cao \rightarrow CaSiO_3$$
$$P_4O_{10} + 6\ CaO \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2$$

धातु के ठोस यौगिकों में से गलित सिलिकेट तथा फास्फेट सुविधापूर्वक हटाए जा सकते हैं। गलित लवण बना कर खनिज के अशुद्धियों को दूर करने को धातुमलन संक्रिया (Slagging Operation) कहते हैं। धातुमल में गलित अशुद्धियां प्राय: धातु सिलिकेट के रूप में रहती हैं।

खनिजों में धातुएँ आक्साइडों, कार्बोनेटों अथवा सल्फाइडों के रूप में उपस्थित रहते हैं (सारणी 2.1)। धातुओं को प्राप्त करने के लिए हम उन्हें उनके यौगिकों से मुक्त करते हैं। अन्य शब्दों में हमें धातुओं को उनकी आक्सीकृत अवस्था से धातुओं में अपचयित करना होता है। इसके लिए दो विधियां उपर्युक्त हैं; रासायनिक अपचयन तथा वैद्युत अपचयन। पहले, यह अनिवार्य है कि धातुओं को क्रमश: उनके आक्साइडों तथा सल्फाइडों में परिवर्तित किया जाए। अत: कार्बोनेट अथवा हाइड्राक्साइड वाले खनिजों को आक्साइडों में परिवर्तित करने के लिए उन्हें अधिक गर्म करते हैं जिससे वाष्पशील अशुद्धियां दूर हो सकें। इस प्रक्रम को

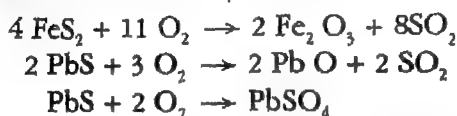
निस्तापन (Calcination) कहते हैं। कुछ उदाहरण निम्न हैं:



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
$$Cu_2\,CO_3\,(OH)_2 \rightarrow 2\,CuO + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3\,Mg\,CO_3 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2$$

डोलोमाइट (Dolomite)

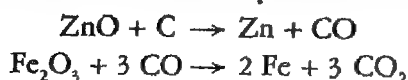
सल्फाइड खनिज भंजन (Roasting) के प्रक्रम से आक्साइड में परिवर्तित होते हैं। इस प्रक्रम में सल्फाइड अयस्कों को वायुमंडल की नियंत्रित हवा में गर्म करते हैं जिससे वाष्पशील गंधक तथा अन्य अशुद्धियां ऑक्साइडों के रूप में हट जाएं तथा ऐच्छिक धातु आक्साइड शेष रह जाए। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2\,O_3 + 8SO_2$$
$$2\,PbS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Pb\,O + 2\,SO_2$$
$$PbS + 2\,O_2 \rightarrow PbSO_4$$

उपरोक्त उदाहरणों में आप देखेंगे कि लैड सल्फाइड लैड सल्फेट में परिवर्तित हो जाता है।

अपचयन (Reduction) : धातु आक्साइडों तथा सल्फाइडो को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने के पश्चात धातुओं को अपचयन द्वारा प्राप्त किया जाता है। इस विधि का सिद्धांत यह है कि धातु आक्साइड को कार्बन, कार्बन मोनाक्साइड अथवा अन्य तत्व जिनकी आक्सीजन से अधिक बंधुता है तथा स्थाई आक्साइड बनाते है, से क्रिया करा कर ऑक्सीजन को हटाया जाता है। विद्युत अपघटनी विधि में इलैक्ट्रान अपचायक का कार्य कर के धातु आक्साइड को धातु में परिवर्तित करते हैं। विद्युत अपघट्य खनिज पिघली अवस्था में होना चाहिए, इसलिए पिघले आक्साइडों तथा हैलाइडों को विद्युत अपघटनी विधि में प्रयोग करते हैं। रसायनिक अथवा विद्युत अपघटनी विधि का चुनाव कई घटकों पर निर्भर है। उदाहरणार्थ कुछ धातु आक्साइड जैसे $Al_2\,O_3$ रासायनिक अपचायकों के प्रति अत्यंत प्रतिरोधी हैं। ऐसी स्थिति में विद्युत अपघटनी विधि का प्रयोग किया जाता है। रासायनिक अपचयन विधि का चुनाव धातु की रासायनिक क्रियाशीलता पर निर्भर करता है। धातुओं के निष्कर्षण की सर्वप्रथम ज्ञात विधि में गर्म चारकोल का प्रयोग होता है। चारकोल के दहन से कार्बन मोनोक्साइड बनती है। दोनों, कार्बन तथा कार्बन मोनोक्साइड अपचायक धातु के ऑक्साइडों को धातु में अपचयित करने में समर्थ हैं। कुछ उदाहरण नीचे दिए जाते हैं :



$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$
$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

धात्विक ऑक्साइड को गर्म चारकोल द्वारा अपचयित करने के लिए प्रयोगशाला में एक साधारण प्रयोग किया जा सकता है। चारकोल का एक टुकड़ा लें एवं इसकी सतह से एक छोटा टुकड़ा खरोंचे। चारकोल में धातु का ऑक्साइड रखें (उपरोक्त उदाहरण)। चारकोल को चिमटे से पकड़ कर फुंकनी द्वारा बर्नर की लौ को धातु के

आक्साइड के ऊपर डालें। आप धात्विक आक्साइड के अवशेष की धात्विक चमक देख सकते हैं। क्या हम मीथेन गैस का प्रयोग धातुओं के आक्साइडों के अपचयन में कर सकते हैं ?

कुछ अभिक्रियाओं में हम धात्विक आक्साइड से धातु को प्राप्त करने के लिए, आक्साइड को अन्य धातुओं के साथ गर्म करना पड़ता है। एक ऐसे अनिवार्य प्रक्रम में धात्विक आक्साइड (Fe_2O_3, Cr_2O_3) का ऐलुमिनियम द्वारा अपचयन किया जाता है। इस प्रक्रम को ऐलुमिनोतापी विधि (Alumino Thermic Process) कहते हैं। इन अभिक्रियाओं में अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलती है। धातुएं गलित अवस्था में मिलती हैं तथा इसलिए सुविधापूर्वक अभिक्रिया के उत्पादों से पृथक की जा सकती हैं। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं:



$$Fe_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$



$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr$$

मैग्नीशियम धातु का भी उपयोग हो सकता है। उदाहरणार्थ टाइटेनियम धातु टाइटेनियम टेट्रा क्लोराइड से मैग्नीशियम धातु के प्रयोग द्वारा प्राप्त की जा सकती है :



$$TiCl_4 + 2\,Mg \rightarrow 2\,MgCl_2 + Ti$$

कुछ केसों में केवल गर्म करने अथवा भंजन से ही धातु प्राप्त हो जाती है।

यह रोचक बात है कि कुछ सल्फाइड, आक्साइड के अपचयन में काम आ सकते हैं। इसका विशेष उदाहरण कापर का कापर पाइराइट से बनना है। यहां पर काम आने वाला प्रक्रम प्रगलन (Smelting) है। कापर के अयस्क, कापर पाइराइट को प्लवन विधि से सान्द्रित किया जा सकता है। प्रगलन पर निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती है:



$$2\,Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$



$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6\,Cu + SO_2$$

कुछ धात्विक आक्साइड ताप के प्रति अस्थाई होते हैं।

विद्युत अपघटनी अपचयन विधि : विद्युत अपघटनी विधि से अधिक क्रियाशील धातुएं प्राप्त की जा सकती हैं। विद्युत अपघटनी विधि से प्राप्त होने वाली कुछ धातुएं सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम तथा ऐलुमिनियम हैं। क्योंकि प्रयोग में आने वाली धातुएं अधिक क्रियाशील हैं, इसलिए यह आवश्यक है कि इन धातुओं की विद्युत अपघटनी सेल में बनने के पश्चात रक्षा की जाए अथवा इन्हें बनने के पश्चात विद्युत अपघट्य से अलग कर दिया जाए ताकि आगे अभिक्रिया न हो सके। विद्युत अपघटन में प्रयोग होने वाले इलैक्ट्रोड निष्क्रिय होने चाहिए।

शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिये अपचयन प्रक्रमों द्वारा धातु को आगे परिष्कृत किया जाता है। कुछ प्रक्रमों में वैद्युत परिष्करण, क्षेत्र शुद्धिकरण तथा अन्य हैं। वैद्युत अपघटनी प्रक्रमों में अशुद्ध धातुओं का ऐनोड तथा शुद्ध धातु की चद्दर अथवा छड़ कैथोड का कार्य करती है।

विद्युत अपघट्य के विलयन (अथवा गलित लवण) में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर ऐनोड से अशुद्धियां घुलकर पंकिल निक्षेप (Muddy Deposit) की भांति एकत्रित हो जाती हैं। शुद्ध धातु कैथोड पर निक्षेपित हो जाते हैं।

विशेष उपयोगों के लिए, कुछ धातुओं के अधिक शुद्ध रूप आवश्यक होते हैं। साधारण तौर पर शुद्ध सिलिकान तथा जर्मेनियम अर्द्ध-चालक (Semiconductor) पदार्थों के रूप में प्रयोग में आते हैं। ऐसे पदार्थों का शुद्धिकरण क्षेत्र शुद्धिकरण विधि से किया जाता है।

इस प्रक्रम में अशुद्ध धातु की छड़ लेकर इसके छोटे क्षेत्र को गर्म किया जाता है। उष्मा के स्रोत को धीरे धीरे हिलाकर, गलित क्षेत्र को धीरे धीरे छड़ के एक सिरे से दूसरे तक पहुंचाया जाता है। फलतः गलित भाग में बची हुई अशुद्धियां अंतिम सिरे तक पहुंच जाती हैं। इस प्रक्रम को कई बार दोहराया जाता है जब तक शुद्धि का ऐच्छिक स्तर न प्राप्त हो जाए।

2.5 भारत की खनिज पूंजी

भारत में कई प्रकार के खनिज पर्याप्त मात्रा में मिलते हैं। बिहार तथा उड़ीसा में कोयले, अभ्रक एवं फास्फेट के अतिरिक्त लोहा, मैंगनीज, कापर, क्रोमियम के अयस्क बड़े निक्षेपों में मिलते हैं। कर्नाटक में लोहे तथा क्रोमियम के अयस्कों के अतिरिक्त सोना मिलता है। मध्य प्रदेश में लोहे तथा मैंगनीज के अयस्क लाइमस्टोन, बाक्साइट तथा कोयला पर्याप्त मात्रा में मिलते हैं। राजस्थान में अलौह धातु, जैसे कापर, लैड तथा जस्ता (अभ्रक तथा बैरिलियम के अतिरिक्त) पर्याप्त मात्रा में मिलाते हैं। तमिलनाडु में लोहे, मैंगनीज के अयस्क, मैग्नेशियम , अभ्रक, लाइमस्टोन तथा लिग्नाइट के बड़े निक्षेप मिलते हैं। भारत में कई उद्योग स्थित हैं जो लोहा, ऐलुमिनियम, गोल्ड, जिंक तथा अन्य धातु बनाते हैं।

2.6 धातुओं के गुणात्मक परीक्षण

धातुओं के गुणात्मक विश्लेषण में धातुओं का यौगिकों अथवा यौगिकों के मिश्रणों में जांच किया जाता है। हमने देखा है कि धातुओं के निष्कर्षण तथा शुद्धिकरण में कई रासायनिक अभिक्रियाएं होती हैं। ये अभिक्रियाएं धातु तथा इसके लवणों की प्रकृति पर निर्भर करती हैं। धातु के निष्कर्षण तथा शुद्धिकरण के प्रक्रमों में धातु की जांच तथा पहचान अनिवार्य है।

गुणात्मक विश्लेषण में प्रारंभिक सहायता प्रतिदर्श के बाह्य रूप (रंग) तथा विलेयता के अभिलक्षणों से मिलती है धातु के यौगिकों के रंग से धातु की प्रकृति के बारे में पहला संकेत मिलता है। उदाहरणार्थ, क्रोमियम, आयरन, कोबाल्ट, कापर, निकल आदि के यौगिक रंगीन हैं, जबकि ऐलुमिनियम, सोडियम, मैग्नीशियम के यौगिक रंगहीन हैं। इसके अतिरिक्त धातु के यौगिकों की प्रकृति का अनुमान रंग से लग सकता है। उदाहरणार्थ कापर कार्बोनेट, हरा कापर सल्फाइड काला, मैंगनीज डाइऑक्साइड काला तथा मैंगनीज सल्फेट गुलाबी होता है।

धातु के यौगिकों का जलीय माध्यम में विलेयता गुणात्मक विशलेषण का महत्वपूर्ण आधार है। प्रायः पदार्थ के माध्यम में घोलने से विश्लेषण का कार्य आरंभ होता है तथा प्रेक्षित की जाने वाली धातु का अविलेय लवण के रूप में अवक्षेपण किया जाता है। विश्लेषण किए जाने वाले पदार्थ को विलयन प्राप्त करने की एक लाभदायक विधि में इसे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा किसी आक्सीकरण अम्ल विलयन में घोला जाता है। कुछ धातु आक्साइड जैसे टाइटेनियम ऑक्साइड तथा सिलिका अधिक सक्रिय हैं। इनका घोल बनाने के लिये

इन आक्साइडों को सोडियम कार्बेनेट अथवा पराक्सॉइड के साथ गलाया जाता है। धातु लवणों की पानी में विलेयता धातु आयनों की माप तथा आवेश के अनुपात तथा नाइट्रेट, सल्फेट, आक्साइडों, सल्फ़ाइडों जैसे लवणों के प्रकृति आदि पर निर्भर करती है। सारणी 2.3 में कुछ धातु लवणों की पानी में विलेयता दर्शायी गई है।

सारणी 2.3

कुछ धातु लवणों की जल में विलेयता

(SOLUBILITY OF METAL SALTS IN WATER)

लवण	विलेय यौगिक बनाने वाली धातु	अविलेय यौगिक बनाने वाली धातु
आक्साइड/हाइड्राक्साइड	Na^+, K^+, Ba^{2+}	अधिकांश दूसरे धातु
सल्फाइड	Na^+, K^+	Mg^{2+} , Ca^{2+} +, BaS, Al^{3+}, अधिकांश धातु
कार्बोनेट	Na^+, K^+	अधिकांश धातु
सल्फेट	अधिकांश धातु	Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, और Ag^+ कम विलेय
नाइट्रेट	सभी	—
क्लोराइड	अधिकांश धातु	Ag^+, Pb^{2+}

गुणात्मक विश्लेषण में धातुओं को एक दूसरे से पृथक करने तथा उनके पहचान करने के लिए, धातु के आयनों के विलेयता अभिलक्षण को सावधानीपूर्वक प्रयोग में लाया जाता है। धातु को अभिनिर्धारित करने के लिये उनका एक विशेष यौगिक बनाया जाता है जो प्रायः रंगीन होता है।

इस बात को समझाने के लिए हम एक उदाहरण लेते हैं। कापर मैलेकाइट हरित खनिज की भांति होता है। यह पानी में आंशिक रूप से विलेय है। अम्ल मिलाने पर गैस निकलती हुई प्रतीत होती है। यह गैस चूने के पानी को दुधिया कर देती है। इसलिए, हम लवण के कार्बोनेट का पहचान कर सकते है। कापर आयनों वाले अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस प्रवाहित करके हम काला अवक्षेप प्राप्त करते हैं। इसलिए हम मैलेकाइट हरित से कापर कार्बोनेट की पहचान करते हैं। इन प्रकरणों के बारे में आप को अधिक जानकारी प्रयोगात्मक कक्षाओं में मिलेगी।

अभ्यास

2.1 धरती के विशिष्ट क्षेत्रों में तत्वों के वितरण का भूवैज्ञानिक प्रक्रम (Geological Process) निम्नलिखित हैं: जलीय विलयन में विलेयता, घनत्व, गलनांक तथा रासायनिक क्रियाशीलता। इन प्रक्रमों में से कौन से ऐसे हैं जिनके कारण (i) खनिज युक्त आग्नेय शैल बनता है तथा (ii) य प्राकृतिक अवस्था में उपस्थित होते हैं।

2.2 धातुओं के निष्कर्षण में सामान्यतया प्रयोग में आने वाली विधियों का वर्णन कीजिए।

2.3 सान्द्र अयस्कों को प्राप्त करने के लिए कौन-कौन सी विधियां हैं ?

2.4 टिन, लैड, कापर, सिल्वर तथा सिल्वर धातुओं के सल्फाइड अयस्कों के नाम बताएँ।

2.5 लोहे, जस्ते, एलुमिनियम तथा मैंगनीज के ऑक्साइड अयस्कों के नाम बताएँ।

2.6 सिल्वर अयस्कों तथा प्राकृतिक गोल्ड का सायनाइड प्रक्रम द्वारा निक्षालन किया जाता है। इसका एक कारण बताइए।

2.7 धातुओं के शुद्धिकरण की विधियों का वर्णन कीजिए।

2.8 धातुओं के लवणों के पानी में विलेयता को सारणी से अभिनिर्धारित करें:

(अ) कौन सा बेरियम लवण अविलेय है ?

(ब) कौन सा लैड लवण विलेय है ?

(स) कौन सा हाइड्राक्साइड अविलेय है ?

(द) कौन से लोहे के लवण विलेय हैं ?

एकक : 3

द्रव्य की अवस्थायें
(STATE OF MATTER)

यदि मैं अणुओं के संसार में होता तो मैं सदैव द्रव अवस्था में रहना चाहता, जिसमें गैसों की भांति कुछ स्वतंत्रता तथा ठोसों की भांति कुछ सुव्यवस्था होती

उद्देश्य

इस एकक में, हम सीखेंगे

- गैसों के विभिन्न नियम (ब्यायल-नियम, चार्ल्स नियम, डाल्टन का आंशिक दाब का नियम तथा आदर्श गैस का अवस्था-समीकरण)
- गैस नियमों पर आधारित गणनाएं करना;
- गैस के नियमों की गैस के गतिक-आण्विक माडल के आधार पर व्याख्या करना;
- ठोस के सामान्य अभिलक्षण, वर्गीकरण तथा संरचना;
- द्रवों के गुण।

द्रव्य के तत्वों, यौगिकों तथा मिश्रणों मे रासायनिक वर्गीकरण के बारे मे एकक 1 में बताया गया है। अब हम भौतिक वर्गीकरण को लेंगे जिसके अनुसार कुल द्रव्य तीन सवर्गों में बांटा जा सकता है-- ठोस, द्रव तथा गैस -- जिन्हे द्रव्य की तीन अवस्थाएँ कहते हैं। यह वर्गीकरण अधिक स्पष्ट है क्योंकि हम भली-भांति ठोस जल (बर्फ) द्रव जल (पानी) तथा गैसीय जल (भाप) से परिचित हैं। लगभग सभी पदार्थ ताप तथा दाब की उचित दशाओं में इन तीन अवस्थाओं में उपस्थित हैं।

ठोसों, द्रवों तथा गैसो के अनेक गुण ज्ञानेंद्रियों * द्वारा सुविधापूर्वक प्रेक्षित होते हैं। उदाहरणार्थ, ठोस का निश्चित माप तथा आकार होता है जो पात्र के माप तथा आकार पर निर्भर नहीं करता। ठोस का आकार परिवर्तित करने के लिए पर्याप्त बल चाहिए। इसका गैस के आचरण से विपर्यास करें जिसका आकार अथवा आयतन निश्चित नहीं होता; गैस प्रवाहित होती है और फैल कर उस पात्र को भर देती है जिसमें रखी गई है। गैस को आसानी से संपीडित कर सकते हैं। द्रवों का व्यवहार मध्यवर्ती है। द्रव प्रवाहित हो कर पात्र का आकार ले लेता है, परन्तु यह फैल कर पात्र को भरता नही। द्रव अत्यंत कम संपीड्य है। द्रव का घनत्व गैस से बहुत अधिक तथा ठोस से कम होता है।

उपरोक्त वर्णन ज्ञानेन्द्रियों द्वारा प्राप्त प्रति दिन के प्रेक्षण पर आधारित है। इसे स्थूल वर्णन कहते हैं। द्रव्य की तीनों अवस्थाओं का परमाणु सिद्धान्त के पदों में व्यवहार सूक्ष्म वर्णन कहलाता है, क्योंकि परमाणु प्रत्यक्ष प्रेक्षित नहीं हो सकते। रसायन का उद्देश्य स्थूल व्यवहार को सूक्ष्म वर्णन द्वारा स्पष्ट करना है। प्रत्येक अवस्था का विस्तृत वर्णन करते समय हम ऐसा ही करेंगे।

3.1 गैसीय अवस्था

ऊपर बताये गये गुणों के अतिरिक्त गैसें द्रव्यमान, दाब, आयतन तथा ताप के निश्चित मात्रात्मक संबंधों से निरूपित होती है। पहले यह जांच करना लाभदायक होगा कि गैसों के कुछ गुण कैसे मापे जाते हैं तथा तब उनके संबंधों का अध्ययन किया जायेगा।

3.1.1 गैसों के मापने योग्य गुण

गैसों के प्रमुख गुण हैं: (i) द्रव्यमान (ii) आयतन (iii) दाब, तथा (iv) ताप।

---

* हमारे पास पांच ज्ञानेन्द्रियां हैं जो कि संसार के लिए पांच खिड़कियों का कार्य करती हैं। ये हैं, आँख (दृश्य), कान (श्रवण), नाक (गन्ध), जीभ (स्वाद), और चर्म (स्पर्श)। साधारणतया: प्रत्येक दिन हम इनका वैसे ही प्रयोग करते हैं अर्थात हम असहायक इन्द्रियों (Unaided Senses) पर विश्वास करते हैं। हम विशिष्ट प्रकार के यंत्रों के द्वारा इन ज्ञानेन्द्रियों के परिसर तथा क्षमता को बढ़ा सकते हैं। उदाहरणार्थ, एक सूक्ष्मदर्शी और दूरदर्शी हम लोगों को उन चीजो को बहुत विस्तृत रूप में देखने के योग्य बनाते हैं जो कि केवल हमारी आँखों के सामने अस्पष्ट हैं।

द्रव्यमान : गैस का द्रव्यमान निर्धारित करने के लिए पहले गैस से भरे पात्र का भार और गैस को हटा कर खाली पात्र का भार ज्ञात करते हैं। दोनों भारों का अन्तर गैस का द्रव्यमान होता है। द्रव्यमान मोलों की संख्या से निम्नलिखित समीकरण द्वारा सम्बन्धित है

$$n \text{ (मोलों की संख्या)} = \frac{m \text{ (द्रव्यमान ग्राम में)}}{M \text{ (मोलर द्रव्यमान)}}$$

यहां हम यह याद करते हैं कि पदार्थ के 1 मोल में 6.02×10^{23} अणु होते हैं।

अन्तर्राष्ट्रीय प्रणाली (SI Units) में आयतन को घन मीटर में व्यक्त करते हैं। एक घनमीटर ($1 m^3$) एक मीटर लम्बे घन का आयतन है। कई रासायनिक मापों के लिए यह इकाई बहुत बड़ी है। इसलिए इससे छोटी इकाई घन डेसीमीटर (dm^3) या घन सेन्टीमीटर (cm^3) का प्रचलन किया गया। रूपान्तरण गुणांक निम्नलिखित हैं :

$$1 m^3 = 10^3 dm^3 = 10^6 cm^3$$

फिर भी द्रव तथा विलयनों के आयतन के मापन के लिए इकाई लीटर (L) तथा मिलीलीटर (mL) का सामान्यतः प्रचलन जारी है। मौलिक रूप से एक लीटर को एक किलोग्राम पानी के 3.98° C पर आयतन से परिभाषित करते हैं। इस ताप पर पानी का घनत्व अधिकतम होता है लेकिन यह इकाई पुनः परिभाषित हो चुकी है।

एक घनमीटर का एक हजारवां हिस्सा (अर्थात् एक लीटर) एक घन डेसीमीटर के बराबर होता है; यह बताता है कि एक मिलीलीटर एक घन सेन्टीमीटर के बराबर है। दूसरे शब्दों में लीटर तथा घन डेसीमीटर बराबर मात्रा की इकाइयां हैं। इसी तरह मिलीलीटर (mL) और घन सेन्टीमीटर (cm^3) भी बराबर होते हैं।

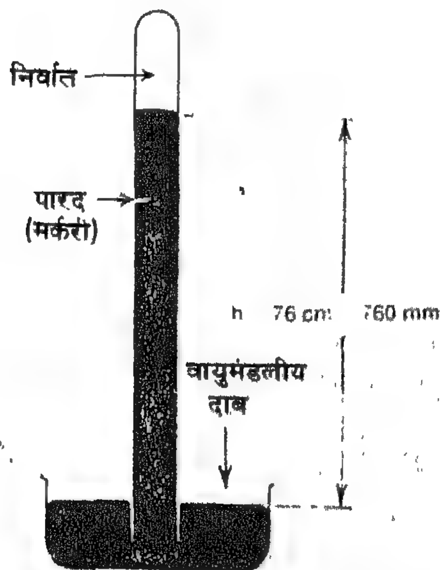
आयतन : किसी पदार्थ का आयतन उसके द्वारा लिया गया स्थान है। क्योंकि गैसें पूरे प्राप्य स्थान को घेरती हैं अतएव गैसों के आयतन के मापन के लिए पात्र के आयतन को मापा जाता है।

प्रायः आयतन को लिटर के इकाईयों अथवा घन मीटर (m^3) अथवा घन से.मी. (cm^3) अथवा घन डेसीमीटर (dm^3) में प्रदर्शित करते हैं। जैसा कि नाम से स्पष्ट है, $1 cm^3$, 1 cm लम्बे, 1 cm चौडे तथा 1 cm ऊंचे घन का आयतन है। विभिन्न मात्रकों के बीच निम्नलिखित संबंधों पर ध्यान दें :

$$1 L = 1 dm^3$$
$$1 dm^3 = 10^3 cm^3$$
$$1 m^3 = 10^3 dm^3$$

दाब . दाब प्रति मात्रक क्षेत्रफल पर बल है। एक परिरुद्ध गैस अपने पात्र की दीवारों पर सभी दिशाओं में एकसमान दाब डालती है।

वायुमंडलीय दाब मापने की एक सरल विधि में एक यंत्र का प्रयोग होता है जिसे मर्करी बैरोमीटर कहते हैं (चित्र 3.1)। बैरोमीटर बनाने के लिए एक लम्बी नली (76 cm से लम्बी) जिसका एक सिरा बन्द हो में पारा भरते हैं तथा उसी नली को पारे से भरे एक खुले पात्र में उलट कर रखते हैं। नली में पारे का स्तर तब तक गिरता है जब तक पारे के स्तंभ द्वारा खुले पात्र में नीचे की दिशा में उत्पन्न दाब वायुमंडलीय दाब से यथार्थ संतुलित न हो जाये। इन दशाओं में नली में पारे की ऊंचाई खुले बर्तन में पारे के स्तर से लगभग 76 cm ऊपर तक रहती है। जब वायुमंडलीय दाब बढ़ता है तो पारे का स्तंभ बढ़ता है, जब वायुमंडलीय दाब घटता है तो पारे के स्तंभ की ऊंचाई घटती है।



चित्र 3.1 पारद बैरोमीटर । वायुमंडलीय दाब पारद स्तम्भ के दाब के बराबर है।. मानक वायुमंडलीय दाब और 273 K ताप पर पारद स्तम्भ की ऊंचाई 76 cm या 760 mm के बराबर होती है।

पारा-स्तंभ की ऊंचाई के पदों में बताए गए दाब को प्रति मात्रक क्षेत्रफल की बल की इकाई में परिवर्तित किया जा सकता है। h cm ऊंचा तथा A cm^2 अनुप्रस्थ काट के पारे का स्तंभ अपने भार के बराबर नीचे

की दिशा में बल लगाता है। इकाई क्षेत्रफल पर बल को P प्रदर्शित करते है:

$$P = \frac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}} = \frac{\text{द्रव्यमान} \times \text{त्वरण}}{A} = \frac{mg}{A}$$

जहाँ, m नली में पारे का द्रव्यमान तथा g गुरुत्व त्वरण है। यदि पारे का घनत्व (अथवा द्रव्यमान-प्रति इकाई आयतन) ρ है, तब पारे का ट्यूब में द्रव्यमान ρV है जहां V ट्यूब मे पारे का आयतन है। क्योंकि आयतन Ah से मिलता है, इसलिए

$$P = mg/A = \rho vg/A = \rho Ahg/A = \rho hg$$

अन्तर्राष्ट्रीय मान्यता द्वारा एक एटमास्फीयर (1 atm) का मानक दाब 76 cm पारे के द्वारा 0°C ताप (घनत्व 13.5951 g/cm^3) तथा मानक गुरुत्व 9.81 ms^{-2} पर लगे दाब से परिभाषित करते है :

इसके अतिरिक्त, 1 atm = 76.0 cm मर्करी
= 760 mm मर्करी

दाब का SI मात्रक पास्कल है जो वह दाब है जो 1 न्यूटन बल द्वारा $1m^2$ क्षेत्रफल पर लगने से मिलता है। दोनों मात्रकों में निम्न संबंध हैं :

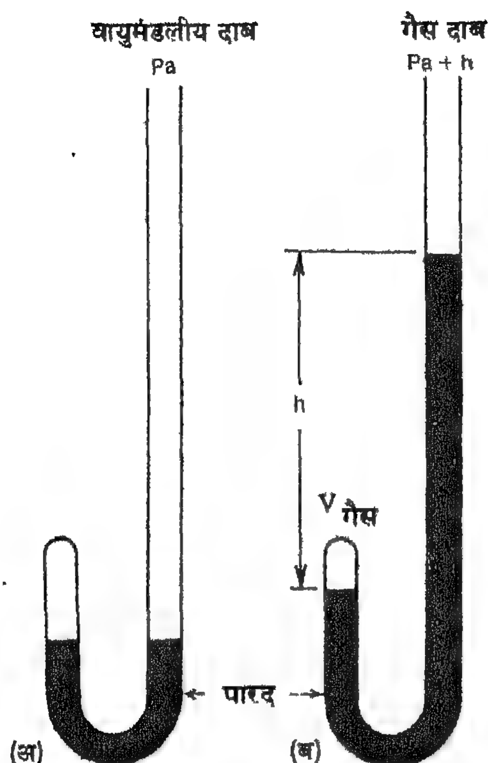
$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ k Pa}$$

सन्निकट गणना के लिए एक एटमास्फीयर को 10^2 kPa अथवा 10^5 Pa माना जा सकता है।

ताप : ताप का मापन इस तथ्य पर आधारित है कि कई पदार्थ ताप बढ़ाने पर फैलते है। प्राय: ताप मापने के लिए पारे का प्रयोग होता है। सैल्सियस स्केल (जिसे पहले सैंटीग्रेड स्केल कहते थे) मे पानी का हिमांक (0°C) तथा पानी का क्वथनांक (100°C) एक एटमॉस्फियर दाब पर मानक बिन्दुओं के रूप में लिए जाते हैं तथा इस परिसर को एक सौ के समान भागो मे बाटा जाता है। अत: प्रत्येक प्रभाग 1°C के संगत होता है क्योंकि सैल्सियस स्केल पर शून्य को स्वेच्छानुसार निश्चित किया गया है इसलिए यह सभव है कि सैल्सियस स्केल पर ऋणात्मक ताप मिले जो पानी के हिमांक से कम ताप के संगत हो। ऐसा मालूम होता है कि सैल्सियस स्केल के ऋणात्मक तापों को अनिश्चित प्रकार बढ़ाया जा सकता है, परन्तु गैसों का प्रयोगात्मक व्यवहार बताता है कि −273.15°C से कम ताप पाना असंभव है। इस तथ्य के कारण ताप के परम मापक्रम का निरूपन हुआ। इसकी व्याख्या खंड 3.1.3 में की जाएगी।

3.1.2 बायल का नियम

गैसीय अवस्था में मात्रात्मक मापनों का पहला समन्वय राबर्ट बायल ने 1662 में दिया। उसने गैसों के दाब



चित्र 3.2 *दाब तथा आयतन को मापने के लिए बायल द्वारा प्रयोग में लाया गया साधारण J ट्यूब उपकरण चित्र (अ) में गैस का दाब वायु मंडलीय दाब के बराबर है जबकि (ब) में गैस का दाब $h + Pa$ के तुल्य है। Pa वायु मंडलीय दाब है।*

तथा आयतन के परस्पर सम्बंध के अध्ययन के लिए एक अति सरल उपकरण बनाया। एक मुड़ी हुई नली तथा थोड़ा द्रव पारा लेकर बायल ने पाया कि परिरुद्ध वायु की लम्बाई (जिससे वायु का आयतन अनुक्रमानुपाती था) लगाए गए दाब के प्रतिलोम समानुपात में परिवर्तित होती है (चित्र 3.2)। बायल ने एक कमरे में प्रयोग किया जहां ताप लगभग स्थिर था तथा उनको केवल एक मुड़ी ट्यूब, कुछ पारा तथा एक मापक स्केल अपने प्रयोग के लिए आवश्यक था। बायल ने केवल वायु से कार्य किया, परन्तु जब अन्य गैसें खोजी गईं तो यह पाया गया कि स्थिर ताप पर वे भी आयतन तथा दाब में यही संबंध बताती है। प्रयोग द्वारा प्राप्त आंकड़े का एक प्रतिदर्श सारणी 3.1 मे दिया गया है तथा चित्र 3.3 में आंकड़ों के ग्राफ दिए गए हैं।

निश्चित ताप पर एक किसी गैस का आयतन (V) उस पर लगे दाब (P) के व्युत्क्रमानुपाती होता है। इसको निम्नलिखित व्यंजक द्वारा प्रदर्शित करते हैं :

$$V \propto \frac{1}{P}$$ (गैस का ताप तथा द्रव्यमान स्थिर हैं।)

$$\text{अथवा} \quad V = \frac{\text{स्थिरांक}}{P}$$

$$\text{अथवा} \quad PV = \text{स्थिरांक}$$

सारणी 3.1

स्थिर ताप पर गैस (वायु) के आयतन पर दाब का प्रभाव

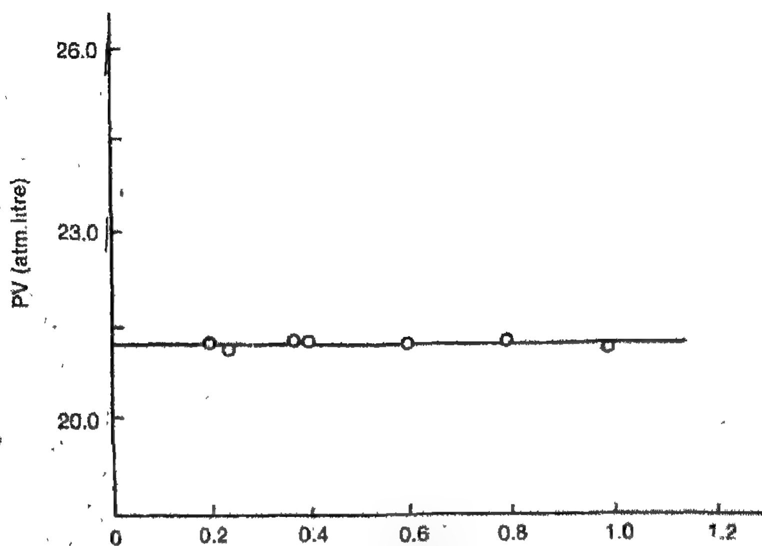
दाब, P (atm)	*आयतन, V (लिटर)*	*PV (atm L)*
0.20	112.0	22.4
0.25	89.2	22.3
0.35	64.2	22.47
0.40	56.25	22.50
0.60	37.40	22.44
0.80	28.1	22.48
1.00	22.4	22.40

अंतिम समीकरण द्वारा बायल का नियम इस प्रकार है :
एक निश्चित द्रव्यमान के गैस का स्थिर ताप पर दाब तथा आयतन का गुणनफल एक स्थिरांक होता है।

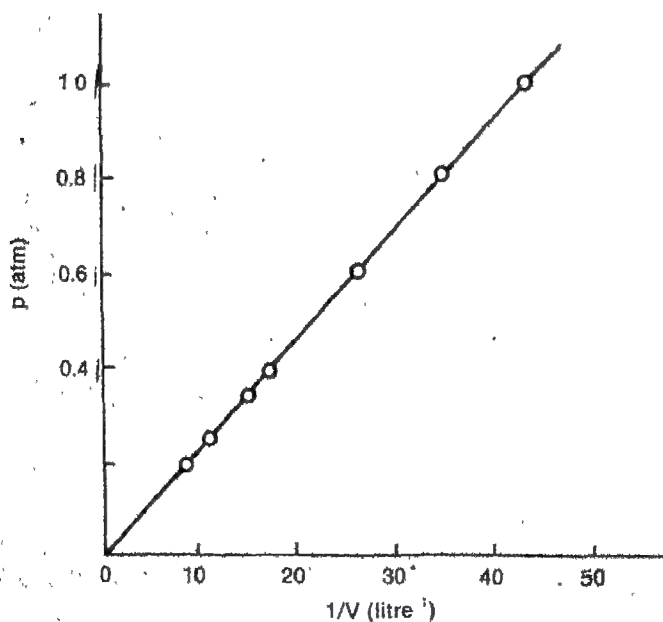
बायल के नियम के समीकरण का एक सरल रूप इस प्रकार है :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$ (द्रव्यमान तथा ताप का मान स्थिर है)

जहां P_1 प्रारम्भिक दाब, V_1 प्रारम्भिक आयतन, P_2 अंतिम दाब तथा V_2 अंतिम आयतन है। चार परिवर्तियों (अर्थात् P_1, V_1, P_2 तथा V_2) का यह समीकरण गणनाओं के लिये लाभदायक है जैसा कि यदि कोई तीन परिवर्ती ज्ञात हों तो चौथा निर्धारित किया जा सकता है।



चित्र 3.3 (अ) बॉयल के नियम का प्रदर्शन (*PV* के साथ *P* का आरेख)



3.3 (ब) बॉयल के नियम का प्रदर्शन ($\frac{1}{V}$ के साथ *P* का आरेख)

बायल नियम का प्रयोगात्मक महत्व क्या है ? यह नियम मात्रात्मक ढंग से महत्वपूर्ण प्रयोगात्मक तथ्य को बताता है कि गैसें संपीड्य हैं। जब गैस की दी गई मात्रा को संपीडित किया जाता है, तो अणुओं की वही संख्या कम स्थान घेरती है। इसका अर्थ यह है कि गैस अधिक सघन हो जाती है। उदाहरणार्थ, वायु समुद्र तल पर सघन है क्योंकि यह अपने ऊपर की वायु के द्रव्यमान से संपीडित होती है। प्रायः घनत्व तथा दाब ऊंचाई बढ़ने से घटते हैं। संसार की सबसे ऊंची चोटी एवरेस्ट पर वायुमंडलीय दाब केवल 0.5 atm है, जिससे इस ऊंचाई पर की वायु समुद्र तल की वायु से अत्यन्त कम सघन है। ऊंचाई पर आक्सीजन का दाब कम हो जाता है जिससे नुगता रोग (सुस्ती अनुभव करना सिर दर्द) हो जाता है। यह हर श्वास में कम ली गई आक्सीजन के कारण होती है। पहाड़ों पर चढ़ने वालों तथा लद्दाख में हमारी सीमा की रक्षा करने वाले जवानों को प्रशिक्षण दिया जाता है जिससे उनके शरीर कम आक्सीजन दाब को सह सकें, वे आपात स्थिति के लिये आक्सीजन सिलिन्डर भी साथ ले जाते हैं। इसी प्रकार जेट हवाई जहाज, जो सामान्यतः 10,000 m की ऊंचाई पर उड़ते हैं उन्हें विशेषकर सामान्य दाब पर रखा जाता है तथा उनमें संकट के समय के लिए आक्सीजन की पूर्ति का प्रबंध रहता है, यदि दाब कम हो जाए।

उदाहरण 3.1

2.50 atm दाब पर आक्सीजन के एक प्रतिदर्श का आयतन क्या होगा यदि 1 atm दाब पर इसका आयतन 3.15 L है ?

हल

$P_1 = 1.00$ atm $\qquad V_1 = 3.15$ L

$P_2 = 2.50$ atm $\qquad V_2$ = निर्धारित करना है

बायल के नियम से,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

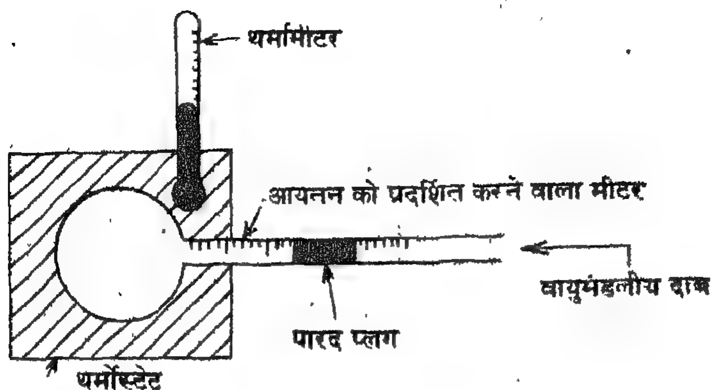
अथवा

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

इन मानों को प्रतिस्थापित करके हम पाते हैं,

$$V_2 = \frac{1.00 \text{ atm} \times 3.15 \text{ L}}{2.50 \text{ atm}} = 1.26 \text{ L}$$

इसलिये आक्सीजन के प्रतिदर्श का 2.50 atm पर आयतन 1.26 L है। यह स्वाभाविक है क्योंकि दाब के बढ़ने से आयतन घटना चाहिए।



चित्र 3.4 नियत दाब पर गैस के आयतन पर ताप के प्रभाव का प्रदर्शित करने वाला उपकरण। फ्लास्क में गैस को वायुमंडलीय दाब पर गर्म अथवा ठंडा कर सकते हैं। पारद प्लग आयतन पर निर्भर कर आगे अथवा पीछे गति कर सकता है।

3.1.3 चार्ल्स नियम तथा ताप का परम मापक्रम

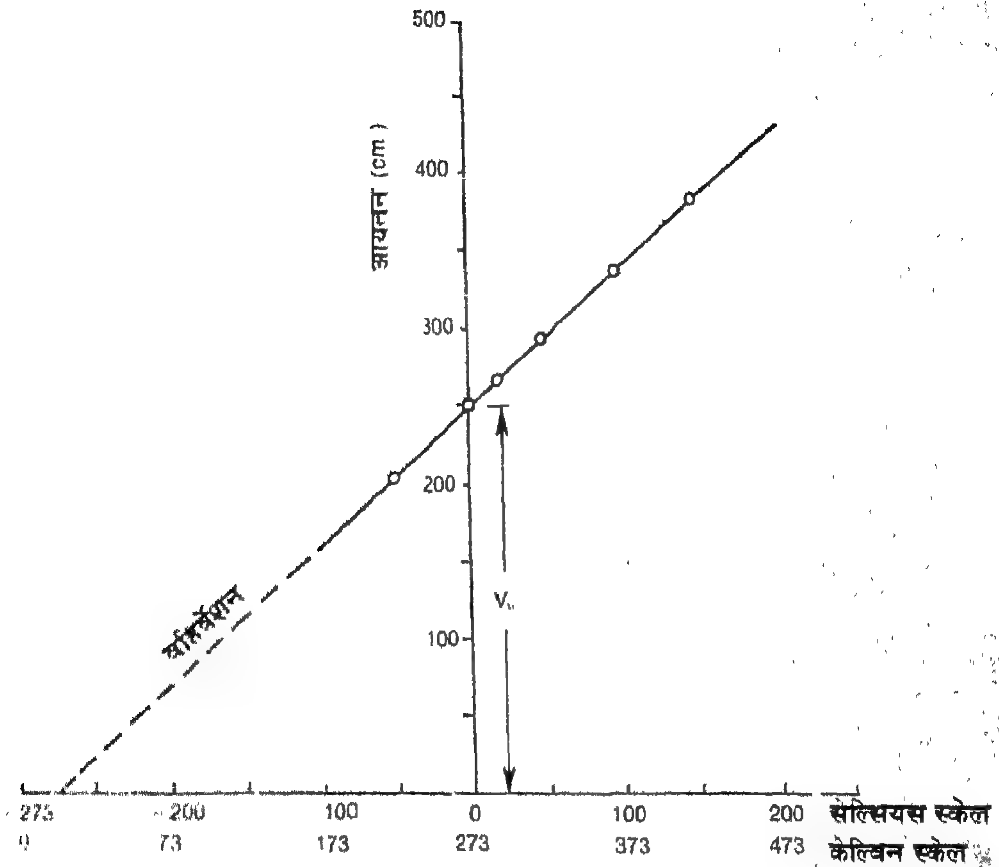
यदि आप एक गुब्बारा वायु से भरा लें, यह गर्म पानी में रखने से फैलेगा तथा ठंडे पानी में संकुचित होगा। गैस के आयतन का ताप द्वारा परिवर्तन इससे सरलता से प्रेक्षित होता है (चित्र 3.4)। इस परिघटना का ध्यानपूर्वक अध्ययन सर्वप्रथम फ्रांस के रसायनज्ञ जैकवेस चार्ल्स ने 1887 में किया तथा फिर इसे 1802 में एक दूसरे फ्रांसीसी रसायनज्ञ जोसफ गे-ल्यूसाक ने विस्तृत किया। उन्होंने पाया कि वायु (अथवा कोई अन्य गैस) गर्म करने पर फैलती है। यदि दाब को स्थिर रखा जाये, तो दिये गये द्रव्यमान के गैस का 100°C पर आयतन (V_2) तथा 0°C पर आयतन (V_1) का अनुपात एक स्थिरांक होता है। यह प्रारंभिक आयतन पर निर्भर नहीं करता। प्रयोग बताते हैं कि यह अनुपात 1.366 है अर्थात

$$V_2/V_1 = 1.366$$

अथवा $$V_2 = 1.366\ V_1 = V_1 \quad (1 + 0.36)$$

अथवा $$V_2 = V_1 + 0.366\ V_1$$

इस समीकरण का अर्थ है कि किसी गैस का 100°C पर आयलन इसके 0°C के आयतन से 1.366 गुना अधिक है। क्योंकि यह प्रसार 100°C ताप के परिवर्तन के लिए है तथा यह प्रसार एकसमान है, इसका तात्पर्य यह हुआ कि प्रसार प्रति मात्रक डिग्री (0.366/100) V_1 अथवा (1/273) V_1 होगा। दूसरे शब्दों मे, हर एक डिग्री (1°C) ताप के परिवर्तन पर गैस का आयतन अपने 0° पर आयतन के 1/273 से परिवर्तित होता है। ये प्रयोग सिद्ध करते हैं कि गैस का आयतन सैल्सियस ताप का रैखिक फलन है (चित्र 3.5)।



चित्र 3.5 [illegible] (सारणी 3.1) यह प्रदर्शित करता है कि नियत दाब पर आयतन V तथा t, रैखिक समीकरण $V = mt + c$ [illegible] यह प्रदर्शित करता है कि $-273°C$ निम्नतम सम्भव ताप है।

ताप का परम मापक्रम : यह तथ्य कि ताप घटने से गैस का आयतन घटता है, से एक स्पष्ट प्रश्न उठता है। क्या यह सम्भव है कि गैस का ताप इतना कम कर दिया जाये कि इसका आयतन शून्य हो जाये। हम जानते हैं कि प्रति $1°C$ ताप में परिवर्तन के लिए आयतन $1/273$ से परिवर्तित होता है। इसलिए $-273°C$ पर आयतन शून्य हो जाना चाहिए। इससे आगे ठंडा करना संभव नहीं क्योंकि इससे ऋणात्मक आयतन मिलेगा, जो तर्क संगत नहीं है। इस प्रकार हम रोचक परिणाम पाते हैं कि $-273°C$ सबसे कम सभव ताप है। इसे ताप का परम शून्य कहना तर्कसंगत होगा। इस शून्य को ताप का स्केल चुनने पर यह ताप का परम मापक्रम कहलाता है, क्योंकि इस स्केल को सर्वप्रथम ब्रिटिश वैज्ञानिक लार्ड केल्विन ने सुझाया, इसलिए इसे केल्विन स्केल भी कहते हैं।

सूक्ष्म मापन बताते हैं कि ताप का परम शून्य -273.15°C है। केल्विन स्केल के ताप केवल K अक्षर लिखने से प्रदर्शित होते हैं, डिग्री चिह्न (°C) को केल्विन स्केल के ताप बताने में नहीं लिखा जाता। अत:

$$-273.15°C = 0 \text{ K}$$

केल्विन स्केल तथा सेल्सियस स्केल के तापों में निम्नलिखित संबंध—

$$T = t + 273.15$$

जहां T केल्विन स्केल में ताप तथा t सेल्सियस स्केल में ताप हैं। संक्षेप में केल्विन स्केल का ताप पाने के लिए सेल्सियस स्केल के ताप में 273.15 (अथवा कम परिशुद्धता से 273) जोड़ा जाता है।

यह ध्यान देने योग्य है कि हमारा यह निष्कर्ष कि गैसों का आयतन 0 K पर शून्य होता है, व्यवहार में जांचा नहीं जा सकता, क्योंकि सभी गैसें इस ताप तक पहुंचने से पहले ही द्रवों तथा ठोसों में संघनित हो जाती हैं। फिर भी परम शून्य की धारणा आवश्यक है। क्योंकि इससे ताप का परम मापक्रम मिलता है। इस मापक्रम जो सब वैज्ञानिक कार्यों का आधार है, को ऊष्मागतिक तर्कों द्वारा उचित बनाया जा सकता है। वास्तव में केल्विन मापक्रम को ताप का ऊष्मागतिक मापक्रम भी कहते हैं क्योंकि इस स्केल पर अनेक समीकरण सरल रूप ले लेते हैं (उदाहरणार्थ नीचे दिये गया चार्ल्स का नियम), केल्विन मापक्रम को सभी वैज्ञानिक कार्यों में प्रयोग करते हैं।

चार्ल्स नियम : गैस का आयतन सेल्सियस स्केल के ताप का रैखिक फलन है, परन्तु इससे यह पता लगता है कि आयतन ताप के अनुक्रमानुपाती है (दाब स्थिर रखने पर), यदि ताप को केल्विन स्केल पर बताया जाये (चित्र 3.6), अर्थात

$$V \propto T$$

अथवा $V =$ स्थिरांक $\times T$ (दाब तथा गैस की मात्रा स्थिर रखने पर)

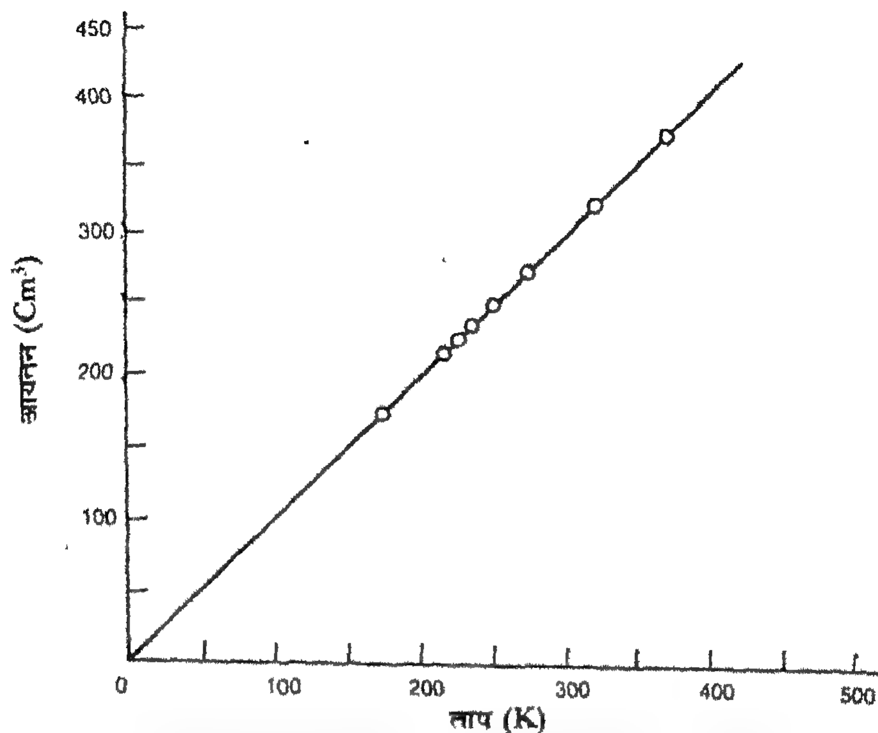
अथवा $V/T =$ स्थिरांक

चार्ल्स नियम साधारणत: निम्नलिखित प्रकार कहे जाते हैं।

दी गई द्रव्यमान की गैस का आयतन स्थिर दाब पर केल्विन स्केल के ताप के अनुक्रमानुपाती होता है।

चार्ल्स नियम के समीकरण का सरल रूप निम्न है :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$ (मात्रा तथा दाब स्थिर हैं)



चित्र 3.6 सारणी 3.2 के आकड़े का दूसरा आरेख यह प्रदर्शित करता है कि आयतन परम ताप के सीधा समानुपाती होता है।

जहा V_1 प्रारंभिक आयतन, T_1 प्रारंभिक ताप, V_2 अंतिम आयतन तथा T_2 अंतिम ताप है। चार परिवर्तियों (अर्थात् V_1, V_2, T_1 तथा T_2) का यह समीकरण गणनाओं के लिये लाभदायक है, क्योंकि इसका अर्थ है कि यदि कोई तीन परिवर्ती ज्ञात हों तो चौथा निर्धारित किया जा सकता है।

सारणी 3.2

निश्चित द्रव्यमान की गैस के आयतन का ताप के साथ परिवर्तन (दाब स्थिर रहता है।)

ताप 0°C	K	आयतन cm³	ताप °C	K	आयतन cm³
–50	223	223	50	323	323
0	273	273	100	373	373
10	283	283	150	423	423

खेलों में गर्म वायु के गुब्बारो तथा मौसम विज्ञान संबंधी प्रेक्षणों का प्रयोग चार्ल्स नियम का रोचक उपयोग है। क्योंकि गैसें गर्म करने पर फैलती हैं और गर्म वायु कम सघन है। इसलिए गर्म वायु का बैलून ठंढे (अधिक सघन) वायुमंडल की वायु को विस्थापित करके ऊपर उठती है। 1930 में हाइड्रोजन के बैलूनों (जो हाइड्रोजन के कम घनत्व के कारण ऊपर उठते हैं) को अटलांटिक के पार अभिगमन के साधन के रूप में विकसित किए गए थे। ऐसे वायु-पोत हाइड्रोजन की ज्वलनशील प्रकृति के कारण असुरक्षित थे। वास्तव में जर्मन वायु-पोत हिन्डनबर्ग 1937 में अग्नि द्वारा नष्ट हो गया था जिससे वायु-पोतों का प्रयोग जल यातायान के लिए बन्द हो गया। परन्तु हाइड्रोजन बैलून तथा गर्म वायु के बैलून अब भी मौसम के प्रेक्षण में काम आते हैं।

उदाहरण 3.2

300 K (अथवा 27°C) पर हाइड्रोजन गैस के एक प्रतिदर्श का आयतन 906 cm^3 है। उस ताप की गणना करें जिस पर इसका आयत 500 cm^3 हो जायेगा।

हल

इसमें

$V_1 = 906\ cm^3$ $T_1 = 300$

$V_2 = 500\ cm^3$ $T_2 =$ निर्धारित करना है

चार्ल्स नियम द्वारा

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

अथवा

$$T_2 = \frac{V_2 \times T_1}{V_1}$$

ज्ञात मानों को प्रति-स्थापित करके, हमें मिलता है,

$$T_2 = \frac{500\ cm^3 \times 300\ K}{906\ cm^3} = 165\ K$$

$$= 165\ K\ (\text{अथवा } -108°C)$$

यह परिणाम समझना सरल है क्योंकि गैस का कम ताप पर कम आयतन होगा।

3.1.4 अवागाद्रो की परिकल्पना

आप खंड 1.4 में पढ़ चुके हैं कि अमेडियो अवागाद्रो (1811) ने निम्नलिखित परिकल्पना प्रस्तावित की: ताप तथा दाब की समान परिस्थितियों में सभी गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या समान होती है। इसका तात्पर्य है कि आयतन अणुओं की संख्या के समानुपाती होता है। मोल की परिभाषा से (देखें खंड 1.4.1) यह ज्ञात होता है कि किसी गैस की मात्रा को मोलों में बता सकते हैं तथा किसी गैस के एक मोल में अणुओं की संख्या समान (6.02×10^{23}) होती है। मोलों के शब्दों में अवोगाद्रो की परिकल्पना को इस प्रकार कह सकते हैं कि गैसों के समान आयतन में अणुओं की समान संख्या होती है, अथवा आयतन मोलों की संख्या के सीधे समानुपाती है। समीकरण के रूप में,

आयतन = स्थिरांक × मोलों की संख्या (नियत तथा दाब पर)

3.1.5 आदर्श गैस समीकरण

यह समझने के लिए कि किस प्रकार बायल नियम, चार्ल्स नियम तथा अवागाद्रो की परिकल्पना को सम्बंधित किया जा सकता है, हम गैस की एक निश्चित मात्रा का ताप T_1 तथा दाब P_1 पर आयतन V_1 मानें तथा प्रश्न करें कि कितना आयतन इस गैस का एक भिन्न दाब P_2 तथा ताप T_2 पर होगा। यह परिवर्तन दो पदों में होता है :

$$P_1V_1T_1 \xrightarrow{\text{पद I}} P_2V_xT_1 \qquad \xrightarrow{\text{पद II}} P_2V_2T_2$$

पहले पद में (T स्थिर) बायल नियम (अर्थात $P_1V_1 = P_2V_x$) के प्रयोग से यह पाया जाता है कि

$$V_x = P_1V_1/P_2$$

दूसरे पद में (P स्थिर) चार्ल्स नियम (अर्थात, $Vx/T_1 = V_2/T_2$) के प्रयोग द्वारा यह पाया जाता है कि

$$V_x = (V_1T_1/T_2)$$

V_x के दो व्यंजकों को मिलाने पर

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

अथवा
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

छः परिवर्तियो (अर्थात P_1, V_1, T_1, P_2, V_2 तथा T_2) के बीच का यह समीकरण किसी एक परिवर्ती को प्राप्त करने में लाभदायक है यदि अन्य पांच परिवर्ती ज्ञात हों।

उपर्युक्त समीकरण का यह भी अर्थ हुआ कि PV का परम ताप T से अनुपात किसी भी गैस की निश्चित मात्रा के लिए स्थिर है। समीकरण के रूप मे इसे बताया जा सकता है,

$$(PV/T) = K, \text{ एक (गैस की मात्रा पर निर्भर करने वाला स्थिरांक)}$$

इस समीकरण को गैस की मात्रा पर निर्भर न रहने के लिए, हम इस तथ्य का प्रयोग करते हैं कि किसी गैस का आयतन स्थिर ताप तथा दाब पर सीधे मोलों की संख्या के समानुपाती होता है (देखें खंड 3.1.4)। इसका अर्थ हुआ कि K सीधे मोलों की संख्या n के समानुपाती है, अर्थात

$$\therefore K \propto n$$

अथवा $$K = nR$$

जहां R आनुपातिकता स्थिरांक है जो गैस की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। इससे यह मिलता है कि

अथवा $$PV = nRT$$

जिसे आदर्श गैस समीकरण कहते है। स्थिरांक R का मान एक मोल गैस के लिए PV/T होता है तथा यह सभी गैसों के लिए समान है। इसे सार्वत्रिक गैस नियतांक कहते हैं।

उदाहरण 3.3

नाइट्रोजन गैस का एक प्रतिदर्श मानक ताप तथा दाब (अर्थात 273 K तथा 1.00 atm) पर 320 cm^3 स्थान घेरता है। 66°C ताप तथा 0.825 atm दाब पर इसके आयतन की गणना करें।

हल

हमें दिया गया है,

$P_1 = 1.00$ atm $\qquad P_2 = 0.825$ atm

$T_1 = 273$ K $\qquad T_2 = 339$ K

$V_1 = 320$ cm^3 $\qquad V_2$ = निर्धारित किया जाने वाला।

क्योंकि ताप तथा दाब दोनों परिवर्तित हो रहे हैं, इसलिए संयुक्त गैस नियम का प्रयोग अनिवार्य है।

अर्थात

$$\frac{(P_1V_1)}{T_1} = \frac{(P_2V_2)}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}$$

मानों को परिस्थापित करने पर हमे मिलता है,

$$V_2 = \frac{(1.00\ \text{atm} \times 320\ \text{cm}^3 \times 339\ \text{K})}{(0.825\ \text{atm} \times 273\ \text{K})}$$

$$= 482\ \text{cm}^3$$

गैस स्थिरांक : अवस्था समीकरण को पुनर्व्यवस्थित करके हम पाते है कि $R = PV/nT$। एक मोल गैस के लिए R का मान PV/T का मान है। क्योंकि एक मोल गैस का आयतन* वायुमंडलीय दाब तथा 273.15 K पर 22.414 लिटर होता है।

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.00\ \text{एटमोस्फियर} \times 22.414\ \text{लिटर}}{1.00\ \text{मोल} \times 273.15\ \text{केल्विन}}$$

$$= 0.0821\ \frac{\text{लिटर एटमोस्फियर}}{\text{मोल केल्विन}}$$

यदि दाब को बल प्रति इकाई क्षेत्रफल तथा आयतन को क्षेत्रफल×लम्बाई लिखा जाए तो हम पाते हैं,

$$R = \frac{(\text{बल/क्षेत्रफल}) \times \text{क्षेत्रफल} \times \text{लम्बाई}}{n \times T} = \frac{\text{बल} \times \text{लम्बाई}}{n \times T}$$

बल×लम्बाई ऊर्जा का वीमा है। इसलिए R का वीमा ऊर्जा प्रति डिग्री प्रति मोल है। R के कुछ लाभदायक मान सारणी 3.3 मे दिये गए हैं।

सारणी 3.3

आदर्श गैस नियतांक R के विभिन्न मात्रकों में मान

0.0821	L–atm K^{-1} mol^{-1}	8.31×10^7	erg K^{-1} mol^{-1}
82.1	ml–atm K^{-1} mol^{-1}	8.31	J K^{-1} mol^{-1}
62.3	L–mm K^{-1} mol^{-1}	1.987	cal K^{-1} mol^{-1}

उदाहरण *3.4*

500 cm^3 हाइड्रोजन गैस के एक प्रतिदर्श मे 760 mm पारे के दाब तथा 300 K ताप पर हाइड्रोजन (H_2) के कितने मोल उपस्थित है ?

* क्योंकि किसी भी दी गई गैस के प्रतिदर्श का आयतन ताप तथा दाब दोनों पर निर्भर करता है अतः यह अनिवार्य है कि V का मान बताते समय T तथा P का मान भी बताया जाए। दी गई गैस के प्रतिदर्श का आयतन सामान्यतः 273.15 K (0°C) तथा 101.33 kPa (1 atm) दाब पर बताया जाता है। इन मानों को मानक ताप तथा दाब (STP) कहते हैं।

हल

SI मात्रक में, $R = 8.31\ k\ Pa\ dm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$ है इसलिए यह अनिवार्य है कि दाब तथा आयतन को किलोपास्कल तथा घन डेसीमीटर में क्रमशः बताया जाए।

$$P = 760\ mm\ Hg = 101.3\ k\ Pa$$
$$V = 500\ cm^3 = 0.500\ dm^3$$
$$T = 300\ K$$
$$n = ?$$

क्योंकि $n = \frac{PV}{RT}$

$$= (101.3 \times 0.500)/(8.31 \times 300)$$
$$= 2.03 \times 10^{-2}\ \text{मोल}$$

उपरोक्त उदाहरण बताता है कि यदि दाब, आयतन तथा ताप ज्ञात हों तो किसी गैस के मोलों के संख्या की कैसे गणना की जाए। यदि इसके अतिरिक्त गैस का द्रव्यमान भी ज्ञात हो तो गैस का मोलर द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 3.5

हाइड्रोजन गैस के $500\ cm^3$ का द्रव्यमान $760\ mm\ Hg$ के दाब तथा $300\ K$ ताप पर $4.09 \times 10^{-2}\ g$ पाया गया। हाइड्रोजन के मोलर द्रव्यमान की गणना करें।

हल

उदाहरण 3.4 द्वारा हम जानते है कि $n = 2.30 \times 10^{-2}$ मोल। अब मोलर द्रव्यमान (M) को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते है

$$M = m/n \text{ जहां, m ग्राम में द्रव्यमान है}$$

$$\text{इसलिए, } M = \frac{(4.09 \times 10^{-2})}{2.03 \times 10^{-2}} = 2.01\ g\ mol^{-1}$$

वाष्पशील द्रव का मोलर द्रव्यमान उदाहरण 3.4 तथा 3.5 के समान निर्धारित कर सकते हैं यदि द्रव के वाष्प का द्रव्यमान (गैस के द्रव्यमान के अतिरिक्त) ज्ञात हो। यह ध्यान रहे कि यौगिक के मोलर द्रव्यमान तथा मूलानुपाती सूत्र की सहायता से आण्विक सूत्र निर्धारित किया जाता है (देखें उदाहरण 1.3)। परिरुद्ध गैस का दाब निर्धारित करना सरल है यदि आयतन, ताप तथा मोलों की संख्या ज्ञात हो।

उदाहरण *3.6*

नाइट्रोजन (N_2) गैस के 2.802 g (मोलर द्रव्यमान = 28.02 g mol^{-1}) को 1.00 L के एक फ्लास्क में 0°C पर रखा गया। गैस के दाब की गणना करें।

हल

यहां मात्रक की एक अन्य प्रणाली में R = 0.0821 L atm mol^{-1} K^{-1} हैं। हमें दिया गया है,

$$V = 1.00\ L$$
$$T = 0°C = 273\ K$$
$$n = \frac{2.802}{28.02} = 0.1000 \text{ मोल}$$
$$P = ?$$
$$P = \frac{nRT}{V}$$
$$= \frac{0.1000 \times 0.0821 \times 273}{1.00} = 2.24\ atm$$

उदाहरण 3.5 में, हमने सम्बन्ध $n = m/M$, जो कि इस तथ्य को प्रदर्शित करता है कि एक पदार्थ के मोलों की संख्या, पदार्थ के द्रव्यमान m को अणुभार से विभाजित करने पर प्राप्त मान के बराबर है का प्रयोग कर समीकरण $PV = nRT$ के जगह पर समीकरण $PV = (m/M)RT$ का लिखा है। क्योंकि घनत्व (ρ) द्रव्यमान प्रति मात्रक आयतन है, अर्थात,

$$\rho = m/V$$

पुनः यह लिखना सम्भव है कि $PV = \frac{m}{M} RT$

जैसा कि $P = \frac{\rho}{M} RT$

अथवा $M = \frac{\rho RT}{P}$

इसका अर्थ यह हुआ कि हम गैसीय पदार्थ का मोलर द्रव्यमान दिये हुए दाब तथा ताप पर इसके घनत्व से निर्धारित कर सकते हैं। सामान्यतः उपर्युक्त समीकरण द्वारा चार परिवर्तियां $M; \rho, T, P$ में से किसी एक को निर्धारित कर सकते हैं, यदि अन्य तीन ज्ञात हों।

उदाहरण 3.7

300 K ताप तथा 1.00 atm दाब पर एक गैस का घनत्व 3.43 $g\ L^{-1}$ पाया गया। मोलर द्रव्यमान ज्ञात करें।

हल

$$P = 1.00\ atm;\ T = 300\ K;\quad \rho = 3.43\ g\ L^{-1}$$

$$M = \frac{3.43 \times 0.0821 \times 300}{1.00} = 84.5\ g\ mol^{-1}$$

गैस का मोलर आयतन : एकक 1 के खंड 4 में हमने अवागाद्रो परिकल्पना को निम्नलिखित प्रकार बताया था ''सभी गैसो के समान आयतन में समान ताप तथा दाब पर कणों की संख्या समान होती है''। यह देखना सरल है कि यह वर्णन आदर्श गैस नियम PV = nRT का सीधा परिणाम है, क्योंकि यदि P, V तथा T समान हों तो n भी अवश्य रूप से समान होगा, अर्थात कणों के संख्या भी समान होगी। यह भी पाया जाता है कि समान ताप तथा दाब पर किसी गैस के n मोलों का आयतन समान होता है। किसी गैस के 1 मोल का आयतन समान ताप तथा दाब पर मोलर आयतन कहलाता है। आदर्श गैस का मोलर आयतन STP पर 22.4 L होता है। क्योंकि एक मोल में 6.02×10^{23} कण होते हैं, इसलिए आदर्श गैस के 22.4 L में इतने ही कण 273 K ताप तथा 1 atm दाब पर होंगे। अवागाद्रो की परिकल्पना को आदर्श गैस नियम से जोड़ने पर संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकारकों तथा उत्पादों मे आयतन के संबंध का निगमन किया जा सकता है।

उदाहरण 3.8

ब्यूटेन (C_4H_{10}) गैस आक्सीजन में जलकर कार्बन डाइआक्साइड तथा जल बनाती है। अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण निम्न प्रकार है ;



$$2C_4H_{10} + 13\ O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10\ H_2O$$

5.00 L ब्यूटेन को आक्सीजन के आधिक्य में 27°C ताप तथा 1 atm दाब पर जलाया गया। गणना करें कि कितने लिटर कार्बन डाइआक्साइड बनी है;

(अ) 27°C तथा 1.0 atm पर

(ब) 67°C तथा 2.0 atm पर

हल

पहले भाग (अ) में CO_2 के बनने का ताप एवं दाब ब्यूटेन के समान है। (ब्यूटेन (C_4H_{10}) के समान ताप

तथा दाब पर बनती है। रासायनिक समीकरण से स्पष्ट है कि ब्यूटेन के 2 लिटर से CO_2 के 8 लिटर बनते हैं। इसलिए 5 लिटर ब्यूटेन के आक्सीजन में जलने से 20 लिटर CO_2 का मोचन होगा।

भाग (b) में हमें CO_2 की मात्रा की गणना 67°C (340 K), तथा 2 atm पर करनी है। इसलिए हमें CO_2 के आयतन में परिवर्तन प्रारंभिक स्थिति (अर्थात् 300 K तथा 1.0 atm) से अन्तिम स्थिति (अर्थात् 340 K, 2.0 atm) तक ज्ञात करना होगा।

$$P_1 = 1.0 \text{ atm};\ T_1 = 300 \text{ K};\ V_1 = 20.0 \text{ L}$$

$$P_2 = 2.0 \text{ atm};\ T_2 = 340 \text{ K};\ V_2 = ?$$

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

अथवा $$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{1.00 \times 20.0 \times 340}{2.0 \times 300} = 11.3 \text{ L}$$

अगले उदाहरण में हम आदर्श गैस नियम को ऐसी अभिक्रिया में लागू करेंगे जिसमे घटक केवल एक गैस है।

उदाहरण 3.9

प्रयोगशाला में आक्सीजन बनाने की सरल विधि में पोटेशियम क्लोरेट ($KClO_3$) को मैग्नीज डाइआक्साइड जो उत्प्रेरक का कार्य करता है, की उपस्थिति में गर्म करते हैं। जब 12.25 g $KClO_3$, को MnO_2 की उपस्थिति में गर्म किया जाए तो आक्सीजन के आयतन की गणना 0°C तथा 1 atm पर करें।

हल

अभिक्रिया का समीकरण निम्न है,



$$2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$$

जिसका अर्थ है कि 2 मोल $KClO_3$ के गर्म करने से 3 मोल आक्सीजन उत्पन्न होती है। 12.25 g $KClO_3$, 0.10 मोल के तुल्य है क्योंकि $KClO_3$ का मोलर द्रव्यमान (39 + 35.5 + 3 × 16)g अथवा 122.5 g है।

समीकरण से स्पष्ट है कि $KClO_3$ के 0.10 मोल से 0.15 मोल O_2 उत्पन्न होगी।

अभिक्रिया का ताप तथा दाब मानक स्थिति अर्थात् STP के संगत है। हम जानते हैं कि आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.4 L होता है, अर्थात्

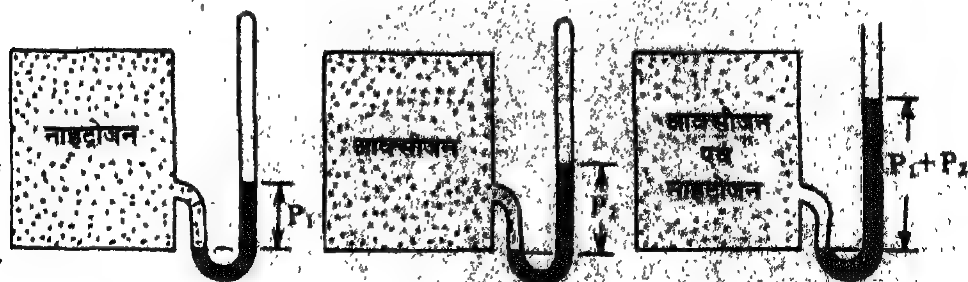
$$1 \text{ मोल } O_2 \text{ का STP पर आयतन} = 22.4\ L$$
$$0.15 \text{ मोल } O_2 \text{ का STP पर आयतन} = 22.4 \times 0.15\ L = 3.4\ L$$

3.1.6 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

अभी तक हमने गैसीय प्रणाली में P, V, T तथा n के सम्बन्धों के बारे में विचार किया है, जिसमें केवल एक घटक उपस्थित है। यदि गैसीय मिश्रण में कई घटक उपस्थित हों, तो यहां कुछ परिवर्तन करना आवश्यक होगा। अक्रिय गैसों के मिश्रण में P,V,T तथा n का सम्बन्ध चित्र 3.7 में दिए गए प्रयोग द्वारा प्रदर्शित किया गया है। तीनों पात्रों को समान ताप पर रखा गया है, तथा उनके आयतन भी समान है और प्रत्येक पात्र में गैस का दाब मापने के लिए मैनोमीटर लगा है। नाइट्रोजन के एक प्रतिदर्श को P_1 दाब पर एक पात्र में तथा आक्सीजन के प्रतिदर्श को P_2 दाब पर दूसरे पात्र में पम्प करते हैं। अब यदि दोनों प्रतिदर्श को तीसरे पात्र में पम्प करते हैं तो पाया जाता है कि यहां प्रेक्षित दाब P_1 तथा P_2 का जोड़ है। यह बताता है कि प्रत्येक घटक स्वतंत्रता पूर्वक कुल दाब में योगदान करते हैं।

दो गैसों के मिश्रण के इस गुण के बारे में जान डाल्टन ने सर्वप्रथम 1807 में बताया तथा इसे डाल्टन के आंशिक दाब का नियम कहते हैं। यह नियम बताता है कि अक्रिय गैसों के मिश्रण का कुल दाब प्रत्येक घटक के दाब के जोड के बराबर होता है जो वह पात्र में अकेला होने पर डालता है :

$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + ...$(T, V नियत है) जहां P_t0 कुल दाब है तथा P_1, P_2, P_3.... घटक 1, 2, 3,... के आंशिक दाब हैं।



चित्र 3.7 डाल्टन के आंशिक दाब का नियम

उदाहरण 3.10

एक 5.00 L फलास्क मे 19.5 g सल्फर ट्राइआक्साइड (SO_3) तथा 1.00 g हीलियम (He) है। फ्लास्क का ताप 20°C है। SO_3 तथा He के आंशिक दाब तथा गैसीय मिश्रण के कुल दाब की गणना करें।

हल

यहां हम डाल्टन के आंशिक दाब के नियम का प्रयोग करते हैं जिसके अनुसार मिश्रण की प्रत्येक गैस का व्यवहार ऐसा है जैसे वह अकेले ही बर्तन को भरी हो। अत: हम आदर्श गैस नियम को SO_3 तथा He पर अलग-अलग लागू कर के उन के आंशिक दाब को निर्धारित करेंगे। ऐसा करने के लिये हमें प्रत्येक के मोलों की संख्या की गणना करनी होगी।

$$SO_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = (32.1 + 3 \times 16.0) = 80.1 \text{ g}$$

$$He \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 4.00 \text{ g}$$

$$SO_3 \text{ के मोलों की संख्या} = n_1 = \frac{19.5}{80.1} = 0.243 \text{ मोल}$$

$$He \text{ के मोलों की संख्या} = n_2 = \frac{1.00}{4.00} = 0.250 \text{ मोल}$$

$$SO_3 \text{ का आंशिक दाब} = P_1 = \frac{n_1RT}{V} = \frac{0.243 \times 0.821 \times 293}{5.00} = 1.17 \text{ atm}$$

$$He \text{ का आंशिक दाब} = P_2 = \frac{n_2RT}{V} = \frac{0.250 \times 0.0821 \times 293}{5.00} = 1.20 \text{ atm}$$

कुल दाब (Pt) आंशिक दाबों का योग है, अर्थात्

$$Pt = P_1 + P_2 = 1.17 + 1.20 = 2.37 \text{ atm}$$

3.2 गैसों का अणुगतिक सिद्धान्त

अभी तक हमने गैसों का व्यवहार प्रयोगात्मक ढंग से जांचा है। अत: बायल नियम, चार्ल्स नियम प्रयोगशाला में प्रेक्षित प्रयोगात्मक तथ्यो के संक्षिप्त वर्णन हैं। वैज्ञानिक विधि का आवश्यक रूप सावधानी से प्रयोग करना चाहिए क्योंकि इससे पता लगता है कि प्रकृति कैसे कार्य कर रही है। एक प्रयोगात्मक तथ्यों के स्थापित होने पर वैज्ञानिक को जानने की उत्सुकता होती है कि प्रकृति क्यों ऐसा व्यवहार करती है। उदाहरणार्थ, हम जानना चाहेंगे कि बायल नियम के अनुसार गैस का आयतन क्यों दाब के व्युत्क्रमानुपाती है। ऐसे प्रश्नों का उत्तर देने के लिये यह अनिवार्य है कि एक सिद्धान्त की रचना की जाए। सिद्धान्त प्रकृति का एक माडल (मांसिक चित्र) है जिससे हम प्रेक्षणों को भली भांति समझ सकते हैं। वह सिद्धान्त जो गैसीय व्यवहार के प्रेक्षित लाक्षणों का स्पष्टीकरण देता है, गैसों का अणुगतिक सिद्धान्त कहलाता है। यह एकक 1 में पढ़ी गई परमाण्वीय-आण्विक सिद्धान्त का विस्तार है : जिसमें माना गया है कि सभी पदार्थ परमाणुओं तथा अणुओं से बने हैं, तथा ये नियत रूप से गति की अवस्था में होते हैं।

3.2.1 गैस का सूक्ष्मदर्शीय मॉडल

गैसों के अणुगतिक सिद्धान्त में निम्नलिखित धारणाएँ हैं। क्योंकि सभी धारणाएँ परमाणुओं तथा अणुओं से संबंधित है जो देखे नहीं जा सकते, इसलिए गतिक सिद्धान्त को गैसों का सूक्ष्मदर्शीय माडल कहते है। फिर भी गणनाये तथा प्रागुक्तियां जो गतिक सिद्धान्त पर आधारित हैं, प्रयोगात्मक प्रेक्षणो से पूर्णतया मिलती है जिससे इस माडल का सही होना स्थापित होता है।

(i) एक गैस मे अनन्त सख्या में कण (परमाणु तथा अणु) होते हैं जो अत्यन्त छोटे तथा एक दूसरे से प्रर्याप्त दूरी (औसत तौर पर) पर होते हैं जिससे अणुओ का वास्तविक आयतन उनके बीच के रिक्त स्थान की तुलना में नगण्य होता है। यह कल्पना गैसों की अधिक संपीड्यता को सरलता से स्पष्ट करती है।

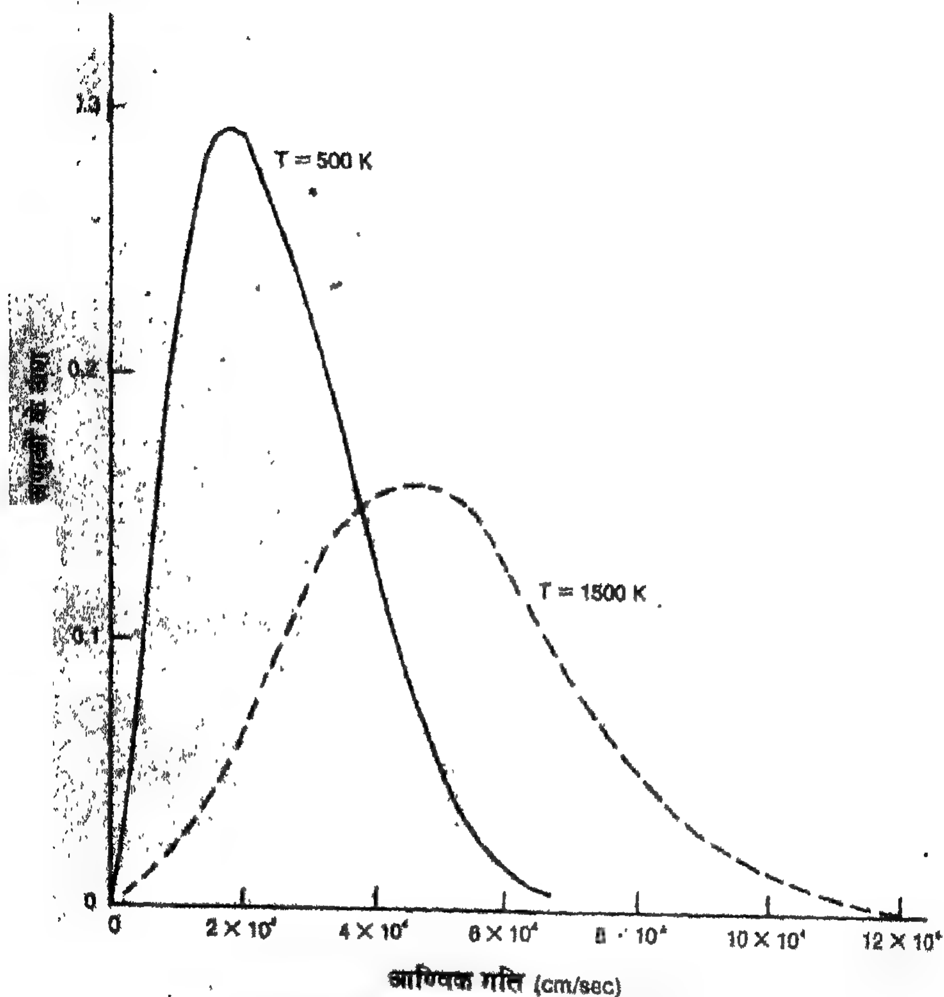
(ii) कणों के बीच में कोई आकर्षण शक्ति नहीं होती है इसलिए कण स्वतंत्रतापूर्वक गति करते हैं। गैसों का फैलकर पूरे स्थान को ग्रहण कर लेने का प्रेक्षण इस धारणा की पुष्टि करता है।

(iii) गैस के कण एक स्थान पर नहीं रहते, बल्कि लगातार गति करते रहते हैं। यदि कण एक ही स्थान पर रहते तो गैस का निश्चित आकार होता जो हम नहीं पाते हैं।

(iv) कण सीधी रेखा में यादृच्छिक गति करते हैं। एक दूसरे से संघट्ट तथा पात्र की दीवारों से संघट्ट कणो के घूमने की दिशा को परिवर्तित कर देते है। इन संघट्टों मे यह मान लिया जाता है कि गतिज ऊर्जा में कोई परिणामी कमी नहीं होती यद्यपि सघट्ट करने वाले कणों में ऊर्जा का स्थानांतरण हो सकता है। (संघट्ट जिनमे कुल गतिज ऊर्जा स्थिर रहती है उन्हें **प्रत्यास्थ संघट्ट** (Elastic Collision) कहते हैं)। यह कल्पना इसलिए की जाती है, क्योंकि यदि गतिज ऊर्जा मे कमी होती है, तो कणों की गति अन्त मे रुक जायेगी। इससे गैस का निपात होगा जो प्रेक्षित तथ्यों के विपरीत है।

(v) गैस का दाब कणों के पात्र की दीवारो से संघट्ट के कारण होता है।

(vi) किसी विशेष समय पर, गैस के विभिन्न कणों की गति भिन्न-भिन्न होती है इसलिए इनकी गतिज ऊर्जा भी विभिन्न होती है। यह कल्पना तर्कसंगत है क्योंकि कणों की संख्या अधिक होने से उनमें अधिक संघट्ट होंगे। जब कण सघट्ट करते हैं तो उनकी गति में परिवर्तन होता है। यदि सब कणों की प्रारंभिक गति समान होती तो भी आण्विक संघट्टों से यह एक समानता समाप्त हो जाती है। परिणामस्वरूप भिन्न कणों की गति भिन्न होती है, यह लगातार परिवर्तित होती रहती है। फिर भी यह दिखाना संभव है कि यद्यपि अलग-अलग कणों की गति परिवर्तित होती रहती है, फिर भी एक विशेष ताप पर गति का वितरण नियत रहता है। इस वितरण को मैक्सवैल बोल्टजमैन वितरण कहते है। ऐसा उस वैज्ञानिक को सम्मान देने के लिए किया गया जिसने इसे सर्वप्रथम खोजा। जैसा कि हम बाद मे पाएंगे कि मैक्सवेल बोल्टजमैन वितरण सिद्धान्ततः व्युत्पन्न किया जा सकता है तथा प्रयोगात्मक ढंग से जाचा जा सकता है। दो भिन्न तापो पर यह वितरण चित्र 3.8 में दर्शाया गया है।



चित्र 3.8 दो तापों पर आण्विक गति का वितरण

(vii) यदि एक अणु की गतियां भिन्न हों, तो इसमें भिन्न गतिज ऊर्जा होनी चाहिए। इन परिस्थितियों में हम केवल औसत गतिज ऊर्जा के बारे में बात कर सकते हैं। गतिक सिद्धान्त में कल्पना की गई है कि अणु की औसत गतिज ऊर्जा इसके निरपेक्ष ताप के अनुक्रमानुपाती होती है। यह कल्पना इसलिए की गई है क्योंकि अकेले इसी धारणा से समीकरण $PV = nRT$ मिलता है, जो साधारण तापों तथा दाबों पर गैसों में लागू होता है।

औसत गतिज ऊर्जा तथा परम ताप के मध्य सम्बन्ध
(RELATION BETWEEN AVERAGE KINETIC ENERGY AND ABSOLUTE TEMPERATURE)

ऊंचे स्तर पर आप पढ़ेगें कि गणितीय विवेचन से गैसों के गतिज माडल का निम्नलिखित समीकरण प्राप्त होता हैं :

$$PV = \frac{1}{3} Nmu^2$$

जहां N, V आयतन में अणुओं की संख्या है, m एक अणु का द्रव्यमान है तथा u अणुओं का वर्ग माध्य मूल वेग (root mean square velocity) है।
क्योंकि Nm = M, इसलिए हम अणुभार को निम्न तरह से लिख सकते हैं,

$$PV = \frac{1}{3} Mu^2$$

हम जानते हैं कि 1 मोल के लिए PV = RT

या

$$RT = \frac{1}{3} Mu^2$$

$$u^2 = \frac{3RT}{M}$$

इसलिए, $$u_2 = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}}$$

इस तरह, वर्ग माध्य मूल वेग, u की गणना की जा सकती है। H_2 अणु के लिए, u का मान 1.84×10^5 सेंटीमीटर प्रति सेकण्ड या 1.84 किलोमीटर प्रति सेकण्ड होता है। N_2 अणु के लिए, u का मान 0.493 किलोमीटर प्रति सेकण्ड होता है।

समीकरण, $RT = \frac{1}{3} Nmu^2$ को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है,

$$RT = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} \times Nmu^2$$

क्योंकि $1/2\ mu^2$ औसत गतिज ऊर्जा, E_k के बराबर है,

$$RT = 2/3\ E_k \quad \text{या} \quad E_k = 3/2\ RT$$

इस प्रकार हम देखते हैं कि औसत गतिज ऊर्जा परम ताप के समानुपाती होती है।

गतिक सिद्धांत के आधार पर गैस नियमों का स्पष्टीकरण

गैसों का आण्विक मॉडल गैस नियमों का संतोषप्रद विवरण निम्न प्रकार स्पष्ट करता है,

(i) *बायल का नियम :* गतिक सिद्धांत में यह माना गया है कि गैस का दाब पात्र की दीवारों से इसके कणों के संघट्ट के कारण होता है। दाब का परिमाण इसलिये संघट्ट की बारंबारता (आवृत्ति) पर निर्भर है अर्थात कितनी बार संघट्ट होता है। आवृत्ति स्पष्टतया कणों की संख्या तथा उनकी औसत गति पर निर्भर है। जब गैस की मात्रा तथा ताप स्थिर रहते हैं तो अणुओं की संख्या तथा औसत गतिज ऊर्जा और इसलिए औसत गति स्थिर रहते हैं। (दूसरा भाग ताप और औसत गतिज ऊर्जा के बीच कल्पित आनुपातिकता से मिलता है अर्थात जब ताप स्थिर है तो औसत गतिज ऊर्जा भी स्थिर है) अब यदि गैस की निश्चित मात्रा के आयतन को स्थिर ताप पर कम किया जाता है तब कणों की गति के लिए कम स्थान मिलेगा। इसलिए वे दीवार के साथ बार-बार संघट्ट करेंगे जिससे बायल के नियम के अनुकूल उनका दाब बढ़ जाएगा।

आण्विक मॉडल के आधार पर क्या होगा जब गैस की निश्चित मात्रा का आयतन स्थिर ताप पर बढ़ता है। इसका विवेचन आप स्वयं कीजिए। क्या आपका पूर्वानुमान बायल के नियम के अनुकूल है।

(ii) *चार्ल्स का नियम :* जब गैस की निश्चित मात्रा को स्थिर आयतन पर गर्म करते हैं तो अणु ऊर्जा का अवशोषित करते हैं और अधिक तेजी से गति करते हैं। इसलिए वे दीवारों से अधिक बल से तथा अधिक बार टकराएंगे जिससे दाब बढ़ता है। परन्तु यदि दाब को स्थिर रखकर गर्म करते हैं तब आयतन बढ़ता है। आयतन बढ़ने से मात्रक क्षेत्रफल पर संघट्टों की संख्या कम होती है तथा संघट्टों की शक्ति बढ़ जाती है। इस प्रकार संघट्टों की अधिक शक्ति बढ़े हुए आयतन द्वारा प्रतिकारित होती है।

(iii) *डाल्टन का नियम :* आकर्षण शक्ति की अनुपस्थिति में गैस के कण एक दूसरे से स्वतंत्र व्यवहार करते है। यह गैसों के मिश्रण में भी जिसमें एक से अधिक प्रकार के कण होते हैं, सत्य होगा।

किसी गैस का आंशिक दाब दीवारों से टकराने वाले अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है तथा यह दूसरे गैसों के अणुओं की उपस्थिति से प्रभावित नहीं होता। क्योंकि कुल दाब सभी गैसों के कणों के प्रभाव के कारण है, अतः कुल दाब आंशिक दाबों के जोड़ के तुल्य होगा।

मैक्सवैल बोल्टजमैन के आण्विक गति अथवा वेग के वितरण के बारे में कुछ बताना उचित होगा (चित्र 3.10)। इस चित्र के अनुसार अणुओ की बहुत कम संख्या बहुत कम अथवा बहुत अधिक गति वाली होगी। अधिकांश अणुओं की गति मध्यवर्ती होगी। सबसे अधिक संख्या में अणुओ की गति वक्र के उच्चतम बिंदु के संगत होगी। (इस गति को अधिकतम गति कहते हैं)। यह व्यवहार केवल गैसों के अणुओं मे ही नहीं होता। ऐसे वितरण प्राय: अन्य परिस्थितियों में भी होते हैं तथा आप इनमें अधिकांश से परिचित होंगे। हम एक उदाहरण लेते हैं।

अधिक संख्या में छात्रों (100 अथवा अधिक) ने एक परीक्षा दी। यदि हम छात्रों द्वारा प्राप्त किये गए अंकों पर ध्यान दें तो हमें एक रोचक प्रतिरूप मिलेगा। बहुत कम छात्र 100% अंक प्राप्त किए होंगे तथा अत्यन्त कम (अथवा कोई भी नहीं) 0% अंक पाए होंगे। अधिकांश छात्रो के अंक 0 तथा 100% के बीच होंगे। यदि हम छात्रों की संख्या तथा प्रतिशत अंक को प्लाट करें तो चित्र 3.8 की भांति हमें वक्र मिलेगा। अधिक संख्या में छात्रों द्वारा प्राप्त प्रतिशत अंक वक्र के उच्चतम बिंदु के संगत होगा जो कक्षा के औसत परिणाम को बताएगा।

चित्र 3.8 मे हमने गति के वितरण के वक्रों को दो तापो पर दिखाए है। हम पाते हैं कि गति का अधिक संभव मान (वक्र के उच्चतम बिंदु के संगत) ऊंचे ताप पर अधिक है। इसी स्थिति की आशा की जा सकती थी। ताप के बढ़ने के साथ अणुओं की औसत गति (औसत गतिज ऊर्जा) बढ़नी चाहिए तथा अधिक अणुओं की गति अधिक होनी चाहिए।

इस भाग के बारे में हम दो गणनाओं से भी निष्कर्ष निकाल सकतें हैं जो इस तथ्य को स्थापित करती है कि गैस में अधिकांश स्थान रिक्त रहता है।

उदाहरण 3.11

परमाणु तथा अणु के साइज विशेष रूप से ऐंग्स्ट्राम ($1 Å = 10^{-10}$ m) में होते है। यह मानते हुए कि नाइट्रोजन का अणु आकार में गोलीय है जिसकी त्रिज्या $r = 2 \times 10^{-10}$ m (200 ppm अथवा 2×10^{-8} cm) है, तो गणना करें :

(i) नाइट्रोजन के एक अणु का आयतन

(ii) नाइट्रोजन गैस के एक मोल में STP पर प्रतिशत रिक्त स्थान।

हल

(1) क्योकि गोले का आयतन 4/3 (πR^3) के बराबर है जिसमे R त्रिज्या है, अत: N_2 अणु का आयतन है :

$$\frac{4 \times 22}{3 \times 7} \times (2.00 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3 = 3.35 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ प्रति अणु}$$

(2) रिक्त स्थान की गणना करने के लिए हम पहले N_2 अणुओं के अवागाद्रो संख्या का कुल आयतन ज्ञात करते हैं। यह आयतन है—6.02×10^{23} अणु $\times 3.35 \times 10^{-23}$ cm^3 प्रति अणु = 20.2 cm^3 प्रति मोल। परन्तु 1 मोल N_2 गैस का STP पर आयतन 22,400 cm^3 है, अत: अन्तर (अर्थात् 22,400

$cm^3 - 20.2\ cm^3 = 22{,}379.8\ cm^3$) के बराबर रिक्त स्थान है।

$$\therefore \text{प्रतिशत रिक्त स्थान} = \frac{\text{रिक्त स्थान}}{\text{उपलब्ध आयतन}} \times 100$$

$$= \frac{22{,}379.8}{22{,}400} \times 100 = 99.9\%$$

यह गणना बताती है कि गैस के कण कुल गैसीय आयतन का केवल छोटा सा भाग घेरते हैं। अत: गैस में स्थान का अधिकांश भाग रिक्त होता है।

उदाहरण 3.12

नाइट्रोजन गैस के एक प्रतिदर्श का STP (अर्थात 273 K तथा 1 atm) पर प्राप्य औसत आयतन की गणना करे। यदि नाइट्रोजन के अणु को गोलाकार माना जाए तो निकटवर्ती अणुओं की औसत दूरी क्या होगी ?

हल

नाइट्रोजन के एक मोल का आयतन 273 K तथा 1 atm दाब पर 22.4 लिटर (22,400 cm^3) है। क्योंकि नाइट्रोजन के एक मोल मे 6.02×10^{23} अणु है, इसलिए अणुओ की संख्या प्रति cm^3 $(6.02 \times 10^{23})/22400 = 2.69 \times 10^{19}$ अणु प्रति घन से.मी. है

प्रति अणु प्राप्य आयतन $= 1/(2.69 \times 10^{19}) = 3.72 \times 10^{-20}$ से.मी.^{3} प्रति अणु है।

निकटवर्ती अणुओं की औसत दूरी प्राप्त करने के लिए हम जानते हैं कि गोलाकार पदार्थ का आयतन $4/3\ (\pi R^3)$ है, जहां R त्रिज्या है। क्योंकि प्रति मोल प्राप्य आयतन 3.72×10^{20} है, अतएव

$$4/3\ (\pi R^3) = 3.72 \times 10^{\ 20}\ cm^3$$

$$\text{अथवा} \quad R^3 = \frac{3.72 \times 10^{-20} \times 3 \times 7\ cm^3}{4 \times 22}$$

$$= 8.88 \times 10^{-21}\ cm^3$$

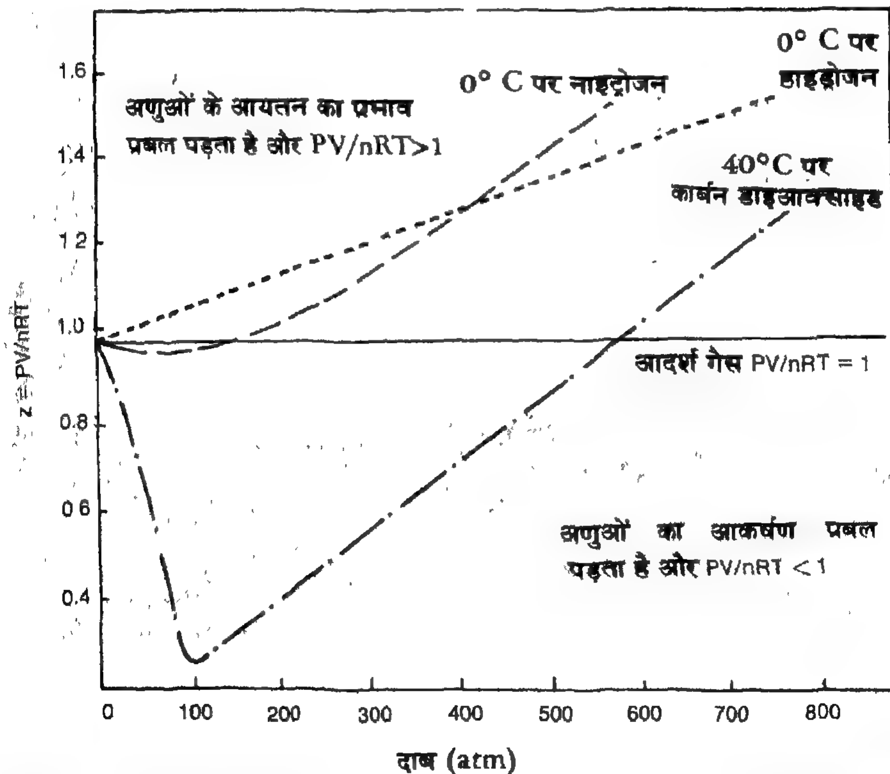
$$\text{इसलिए} \quad R = 20.7 \times 10^{-8}\ cm$$

इसका अर्थ यह है कि N_2 अणु का प्राप्य आयतन (औसत रूप में) गोले का आयतन है जिसकी त्रिज्या (R) 20.7×10^{-8} cm है। इससे स्पष्ट है कि दो निकटतम अणुओ के बीच की औसत दूरी $2R = 41.4 \times 10^{-8}$ cm होगी। पिछले उदाहरण मे N_2 अणु की त्रिज्या 2×10^{-8} cm मिलती है,

अर्थात् व्यास 4×10^{-8} cm है। हमारी गणना बताती है कि औसत दूरी आण्विक आमाप का लगभग दस गुना है। यह इस तथ्य को स्थापित करती है कि गैस में अधिकांश स्थान रिक्त है। द्रव नाइट्रोजन तथा ठोस नाइट्रोजन के बारे में ऐसी गणनाएं बताती है कि द्रव तथा ठोस अवस्था में औसत दूरी आण्विक व्यास के तुल्य है जिसका अर्थ यह है कि अणु एक दूसरे को स्पर्श करते हैं। इससे स्पष्ट है कि क्यों गैसें संपीड्य हैं परन्तु द्रवों तथा ठोसों का संपीडन कठिन है।

3.2.2 आदर्श व्यवहार से विचलन

गैसो का PVT व्यवहार अभी तक आदर्श गैस समीकरण, $PV = nRT$ पर आधारित रहा है। इस साधारण अवस्था को समीकरण की लगभग सभी गैसें निकटवर्ती मानती हैं। परन्तु यदि मापन उच्च दाब तथा कम ताप पर



चित्र 3.9 *संपीड्यता-गुणांक $Z = \frac{PV}{nRT}$ जोकि कुछ गैसों के P का फलन है, के आरेख द्वारा प्रदर्शित आदर्श गैस प्रकृति से विचलन*

किए जाएं तो गैसों का आदर्श व्यवहार से विचलन भी प्रेक्षित होता है। वास्तविक गैसों का आदर्श व्यवहार से विचलन दिखाने के लिए आदर्श गैस समीकरण को निम्नलिखित रूप मे लिखा जाता है,

$PV = ZnRT$ जहां Z का मान इकाई होता है

अथवा $Z = PV/nRT = 1$ आदर्श गैस के लिए

राशि $Z = PV/nRT$ को संपीड्यता गुंणाक (Compressibility factor) कहते है। आदर्श गैस के लिए सभी अवस्थाओं में Z का मान 1 होता है। वास्तविक गैस की आदर्शता से विचलन को संपीड्यता-गुणांक के एक से विचलन द्वारा मापा जाता है। आदर्शता से विचलन का मान ताप तथा दाब पर निर्भर करता है।

राशि Z प्रायः धनात्मक (जब $Z>1$) तथा ऋणात्मक (जब $Z<1$) विचलन दिखाती है। चित्र 3.9 में वास्तविक गैसो के अनादर्श व्यवहार के कुछ उदाहरण दिए गए हैं। हम देखते हैं यहां तक कि 1 atm दाब पर भी सभी गैसें किसी ताप पर आदर्शता से कम विचलन देती हैं। किसी दिए गए ताप अथवा दाब पर विचलन का विस्तार गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है जब दाब शून्य हो जाता है तो Z का मान एक तक पहुंच जाता है, जिस का अर्थ यह हुआ कि $PV = nRT$ एक ऐसा समीकरण है जो कम दाब पर लागू होता है।

गसें आदर्शता से क्यों विचलित होती हैं ? आदर्श गैस समीकरण की व्याख्या करते समय हमने कई धारणाएँ मानी थीं। इस समीकरण के न माने जाने का अर्थ है कि कुछ धारणाएँ उपयुक्त नहीं है। हम दो धारणाओं की पुनः जांच करें, (i) अणुओं का आयतन उन के बीच के रिक्त स्थान की तुलना में उपेक्षणीय है, तथा (ii) अणुओं के बीच में कोई आकर्षण शक्ति नहीं होती।

हम जानते हैं कि गैस का आयतन दाब लगा कर अथवा ठंडा कर कम किया जा सकता है जब तक कि गैस द्रव अथवा ठोस में संघनित न हो जाए (परिमित आयतन से)। इसका अर्थ है कि गैस के अणु भी कुछ आयतन घेरते हैं। ताप तथा दाब की नार्मल अवस्थाओं में अणुओं का आयतन गैस के कुल आयतन का लगभग 0.1 प्रतिशत है। बहुत ऊंचे दाब (जैसे 100 atm) अथवा बहुत कम ताप पर गैस का आयतन घटता है। (जबकि अणुओ का वास्तविक आयतन समान रहता है)। इन परिस्थितियों में अणुओं के आयतन को नगण्य नहीं माना जा सकता।

यह धारणा कि गैस के अणुओं में कोई अंतरा-अणुक बल नहीं है, पूर्णतया सत्य नहीं है। यह तथ्य कि गैसें, द्रवों तथा ठोसों में संघनित होती हैं, बताता है कि अणुओं के बीच आकर्षण बल होता है। अणुओं के एकत्रित होने पर आकर्षण बल बढ़ जाता है। गैस का दाब टकराने वाले अणुओ तथा पात्र की दीवारों के बीच संवेग में अन्तर द्वारा उत्पन्न होता है। यदि अणुओं के बीच आकर्षण बल हो, तो संवेग का अन्तर अणुओं के बीच अन्योन्यक्रिया से कम हो जाता है। फलस्वरूप वास्तविक दाब आदर्श गैस समीकरण द्वारा बताए गए दाब से कम होगा।

चित्र 3.9 में वे क्षेत्र बताये गये हैं जहां यह दोनों प्रभाव प्रमुख हैं। हाइड्रोजन के लिए 0°C पर आण्विक आकर्षण बल दुर्बल है तथा आमाप प्रभाव इसके व्यवहार में प्रमुख है। नाइट्रोजन के लिए 0°C पर, आकर्षण बल इतना अधिक है जिससे ऋणात्मक विचलन लगभग 150 atm तक होता है जिसके आगे आमाप प्रभाव प्रमुख हैं। CO_2 के लिए अंतरा-आण्विक आकर्षण 40°C पर भी अधिक होता है। ये दोनों प्रभाव 150 atm तथा 600 atm दाब पर N_2 और CO_2 के लिए एक दूसरे को प्रतिकारित करते हैं तथा

$PV/nRT = 1$ होता है। इस तरह, बहुत कम दाब पर गैस के अणु पृथक हो जाते हैं तथा ये दोनों प्रभाव उपेक्षणीय हो जाते हैं। इस प्रकार जैसे दाब घटता है, तो गैसों का व्यवहार आदर्श गैस जैसा हो जाता है। उच्च तापों पर, अणुओं में अधिक गतिज ऊर्जा होती है तथा उनके पुंजित होने की प्रवृत्ति कम हो जाती है तथा गैसों का व्यवहार आदर्श गैस के समान होता है। अत: हम देखते हैं कि प्रयोगशाला की सामान्य स्थितियों में आदर्शता से विचलन अधिक सार्थक नहीं होता है।

आदर्श गैस समीकरण का आपरिवर्तन वांडर वाल ने 1873 मे प्रस्तावित किया जिसमें ऊपर दिए गए दोनों घटको को ध्यान में रखा गया। गैस के एक मोल के लिये आपरिवर्तित समीकरण निम्न प्रकार है—

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

यहां a तथा b स्थिरांक है जो गैस की प्रवृत्ति पर निर्भर है। पद a/V^2 दाब से विचलन को तथा पद b आयतन से विचलन को संशोधित करता है।

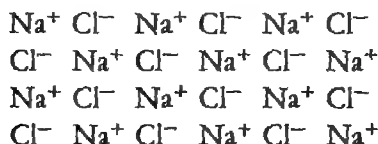
3.3 ठोस अवस्था (Solid State)

इस खंड में हम ठोस अवस्था की प्रकृति के बारे में अध्ययन करेंगे। रवेदार ठोसों (अथवा क्रिस्टलों), परमाणु, आयनों अथवा अणुओ की व्यवस्था मे नियमित क्रम होता है तथा ये कण शक्तिशाली बल से परस्पर जुडे होते हैं। हम अपने दैनिक अनुभव से ठोसो के कई गुणों से परिचित है।

(i) ठोस दृढ़ होता है तथा इनका आकार निश्चित होता है।
(ii) ठोसों का आयतन निश्चित होता है जो पात्र के आमाप अथवा आकार पर निर्भर नहीं है।
(iii) ठोस संपीडित नहीं होते।
(iv) ठोस, द्रवों तथा गैसों की अपेक्षा बहुत मंद गति से विसरित होते हैं।

उपरोक्त गुणों से यह स्पष्ट है कि ठोसों के कण निश्चित स्थिति में होते है।

ठोसों का अध्ययन मुख्यतया क्रिस्टलों का अध्ययन है क्योंकि अधिकांश ठोस रवेदार होते हैं। कई प्राकृतिक रूप में मिलने वाले ठोस पदार्थ रवों के रूप में मिलते हैं। आपने साधारण नमक (सोडियम क्लोराइड) के रवे, बर्फ के रवे तथा कापर सल्फेट के नीले रवे देखे होंगे। रवे परमाणुओं, आयनों तथा अणुओं के नियमित त्रिविमीय व्यवस्था से अभिलक्षणित होते हैं। इस नियमित व्यवस्था से रवों में लम्बे परिसार का क्रम मिलता है। सोडियम क्लोराइड के रवो में प्रयोगों से पता चलता है कि Na^+ तथा Cl^- एकांतर स्थलों पर स्थित हैं।



उपर्युक्त व्यवस्था केवल द्विविमीय है। त्रिविमीय व्यवस्था मे हम पाते है कि प्रत्येक Na^+ आयन निश्चित संख्या (छः) में Cl^- आयनों से घिरा है और विलोमतः Cl^- आयन Na^+ आयनों से घिरा है। NaCl के रवों में त्रिविमीय क्रम का आरंभ Na^+ तथा Cl^- आयनो के बीच प्रबल कूलामी आकर्षण के कारण है। ऐसा ही नियमित क्रम दूसरे ठोसों मे भी मिलता है। रवों में अवयव कण प्राय: प्रबल आंतर-परमाण्विक, आंतर-आयनिक तथा आंतर-आण्विक बल से जुड़े हैं। ठोसों के कणों में स्थानांतरण गति नहीं होती है परन्तु वे अपनी साम्य स्थिति के इर्द-गिर्द कम्पन करते हैं।

अब हम यह ध्यान दे कि रवों को गर्म करने पर क्या होता है. जब रवे को ताप मिलता है तो इसके अवयव कणों का अपनी साम्य स्थिति के इर्द-गिर्द कम्पन अधिक होता है। अन्ततः कणो की गतिज ऊर्जा पर्याप्त बढ़ कर उनके बंधन-बल से अधिक हो जाती है तथा ठोस द्रव में पिघलना आरंभ कर देता है। ताप जिस पर ठोस मानक दाब पर पिघलता है, उसे ठोस का गलनांक कहते हैं। कुछ सामान्य पदार्थों के गलनांक सारणी 3.4 में दिए गए हैं।

सारणी 3.5

कुल पदार्थों का गलनांक

ठोस	*गलनांक* K	*ठोस*	*गलनांक* K
आक्सीजन	55	सोडियम	371
नाइट्रोजन	63	सोडियम क्लोराइड	1077
ऐथिल अल्कोहल	159	मैग्नीशियम क्लोराइड	1206
कार्बन टेट्राक्लोराइड	249		

ठोसों के गलनांक अणुओं, आयनो तथा परमाणुओं के बीच बंधन बल की प्रकृति के बारे में अनुमान देते हैं। आयनिक ठोस (उदाहरणार्थ सोडियम क्लोराइड, मैग्नीशियम क्लोराइड) का गलनांक अधिक होता है क्योकि इनमें प्रबल (कूलॉम) आकर्षण शक्ति नहीं होती है। दूसरी ओर, ठोस जिनमें दुर्बल आकर्षण बल होता है, उनके गलनांक कम होते हैं (उदाहरणार्थ आक्सीजन; नाइट्रोजन)। हम एकक 6 मे ठोसों के भिन्न प्रकार के बंधनों के बारे में जानेंगे।

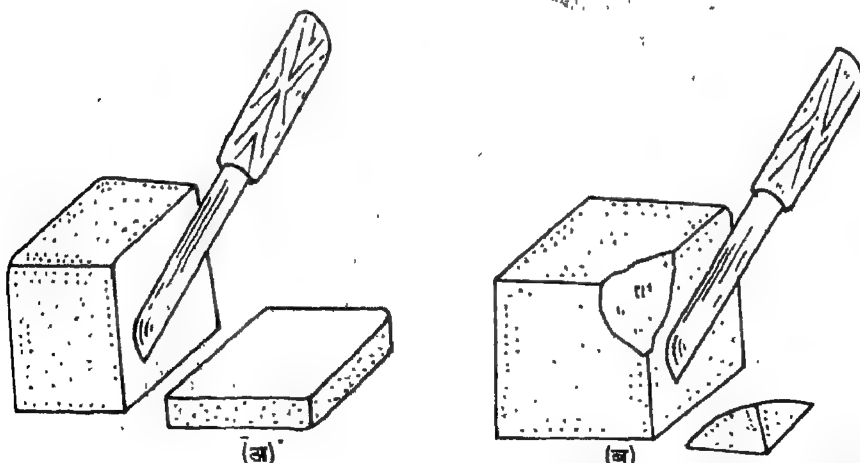
कई ठोस ऐसे हैं जिनके अवयव कणों की व्यवस्था में लंबे परिसर का क्रम नहीं है। ऐसे ठोसों को रवाहीन ठोस कहते हैं। ग्लास रवाहीन ठोस का उदाहरण है। यद्यपि रवाहीन ठोसों में कोई लम्बे परिसर का क्रम नहीं होता, तब भी निकटवर्ती कणों की व्यवस्था में कुछ क्रम होता है। उदाहरणार्थ आयनिक पदार्थों में विपरीत आवेश वाले आयन एक आयन के सन्निकट होंगे। ऐसे कुछ ही दूरी तक के क्रम (लम्बे परिसर के क्रम में अपरिमित परिसर के विपरीत) छोटे परिसर का क्रम कहलाते हैं। अत: हम देखते हैं कि रवो में दोनों, छोटे तथा लम्बे परिसर का क्रम होता है, परन्तु अक्रिस्टलीय ठोसों में केवल पहले आकार का क्रम होता है। रवेदार ठोसों की अपेक्षा, अक्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक स्पष्ट नही होते।

3.3.1 ठोसों का वर्गीकरण

ठोसों के भिन्न रचनात्मक लक्षण उनके वर्गीकरण का आधार बन सकते है। इन्हे स्थूलता पूर्वक दो वर्गों मे बांटा जा सकता है : वास्तविक ठोस (True solids) तथा छद्‌म ठोस (Pseudo solids)। ठोसों का सुस्पष्ट लक्षण उनकी दृढ़ता है। वास्तविक ठोस का आकार कम विकृत बलों के विपरीत बना रहता है। छद्‌म ठोसों में यह गुण नहीं होता। यह सरलता से मुडने वाली तथा संपीडन करने वाली शक्ति से विकृत हो सकते हैं। यह अपने ही भार के कारण धीमे-धीमे बह सकता है तथा अपनी आकृति खो देता है। पिच तथा ग्लास छद्‌म ठोसों के दो उदाहरण हैं। पुराने भवनो में खिड़कियों के शीशे नीचे की ओर घने तथा ऊपर की ओर पतले हो जाते हैं। छदम ठोसों की दृढ़ता तथा आकार दृष्ट हैं। ऐसे पदार्थों को अतिशीतित द्रव (Supercooled liquids) कहते हैं। हम इनका इस स्थान पर अधिक अध्ययन नहीं करेंगे। हम यहां केवल यह कहेंगे कि गर्म करने पर छदम ठोस तेजी से नहीं पिघलते हैं। वे ताप के लम्बे परिसर में धीरे धीरे नर्म होकर अन्ततः द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं।

ठोस आकार रहित, रवाहीन या पूर्ण रूप से क्रिस्टलीय हो सकते हैं। क्रिस्टलीय ठोस अपने घटक कणों के प्रकृति तथा उनके बीच बन्धन बल के अनुसार आगे वर्गीकृत किए जाते है।

रवाहीन ठोसों में ग्लास, संगलित सिलिका, रबर तथा उच्च आण्विक द्रव्यमान के बहुलक सम्मिलित हैं। उनका कुछ अंश रवेदार आकृति तथा शेष अक्रिस्टलीय रूप में हो जाता है। छद्‌म ठोस के रवेदार भाग क्रिस्टलक (Crystallites) कहलाते हैं। जब हम रवेदार ठोस को तेज धार वाले यत्र से काटने का प्रयास करते हैं तो यह स्वच्छ **विदलन** (Cleavage) देता है, परन्तु छद्‌म ठोस में अनियमित अथवा **विभजन** शंखाद (Conchoidal fracture) देता है (चित्र 3.10)। रवेदार पदार्थों की निश्चित एवं दृढ



चित्र 3.10 *ठोसों का कटाव, (अ) एक रवेदार (क्रिस्टेलाइन) ठोस स्पष्ट फलक देता है (ब) रवाहीन (अक्रिस्टलीय) ठोस अनियमित फलक देता है*

आकार अथवा वाह्य आकृति होती है। प्रत्येक रवे सतहों के निश्चित समुच्चय मे होते है जिन्हें समतल कहते हैं। ऐसे पदार्थों के (i) निश्चित गलनांक (ii) अभिलक्षणिक गलन-ऊष्मा (iii) संघटक कणों की निश्चित त्रिविमीय व्यवस्था, एवं (iv) सामान्य असंपीड्यता (General Incompressibility) होते है।

सारणी 3.5

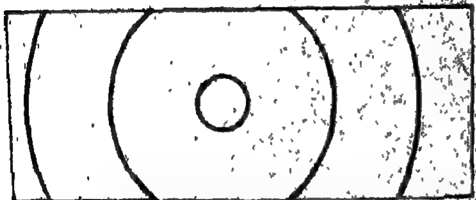
संघटक कणों के आधार पर रवों के प्रकार

रवे का प्रकार	*संघटक कण*	*मुख्य बंधन बल*	*गुण*	*उदाहरण*
आण्विक	छोटे अणु	वांडर वाल बल	मुलायम, कम गलनांक, वाष्पशील, विद्युत रोधी, दुर्बल उष्माचालक, कम गलन-उष्मा	ठोस CO_2, तथा CH_4, मोम, आयोडीन, बर्फ, सल्फर
आयनिक	धनात्मक तथा ऋणात्मक आयनों की क्रमबद्ध व्यवस्था का जाल	प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण	भंगुर, उच्च गलनांक, हीन विद्युत तथा उष्मा चालक, उच्चतम गलन ऊष्मा	NaCl, LiF, $BaSO_4$ जैसे लवण
सहसंयोजक	रासायनिक ढंग से बंधित एक अथवा अधिक प्रकार के परमाणुओं का जाल	सहसयोजक बध बल	अत्यंत कड़ा, उच्च गलनांक, विद्युत तथा ऊष्मा का दुर्बल चालक	हीरा, सिलिकोन, स्फटिक
धात्विक	इलैक्ट्रानो के सागर में धनात्मक आयन	वैद्युत आकर्षण	अत्यंत नर्म से अत्यंत कडेपन तक, अल्प से उच्च गलनांक तक, वैद्युत तथा ऊष्मा के प्रबल चालक, धात्विक चमक, तन्य तथा आघात वर्धनीय, साधारण गलन ऊष्मा	उच्च गलन ऊष्मा सामान्य धातु तथा कुछ मिश्र धातु ऊष्मा

3.3.2 रवों का एक्सरे अध्ययन

रवों की संरचना के बारे में हमारी अधिकांश जानकारी अणुओं, परमाणुओ तथा आयनों के एक्सरे से अन्योन्यक्रिया के कारण है, रवें एक्सरे के लिए विवर्तन ग्रेटिंग का कार्य करते हैं। यह बताता है कि क्रिस्टलों के संघटक कण पास-पास पुनरावृत्त प्रतिरूप में एक ही समतल में होते है।डब्ल्यु, एल, ब्रैग तथा उनके पिता डब्ल्यु, एच. ब्रैग ने ZnS के रवों के एक्सरे के साथ बने विवर्तन प्रतिरूपों का विस्तृत विश्लेषण करके Zn

तथा S परमाणुओं की आपेक्षिक स्थिति ज्ञात करने का प्रयास किए। इसके पश्चात डिबाई, शैरर तथा हल ने एक विधि विकसित की जिसमें एक्सरे प्रतिरूप प्राप्त करने के लिए रवों के अतिरिक्त पाउडर का प्रयोग किया जा सकता है। विवर्तन प्रतिरूप चूर्ण लक्ष्य के गिर्द गोल फिल्म (परत) पर लिया गया। चित्र 3.11 एक ऐसा ही विवर्तन चित्र दिखाता है।

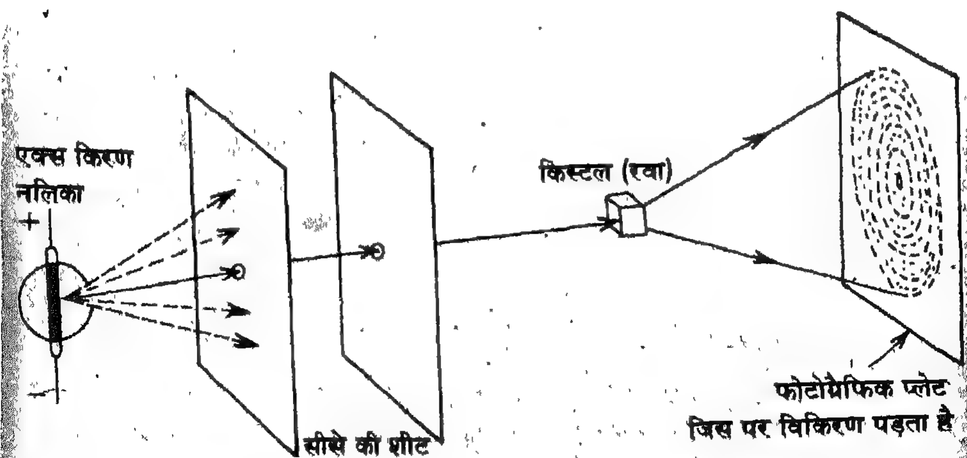


चित्र 3.11 डिबाई शेरर-हल पाउडर विधि द्वारा विवर्तन पैटर्न

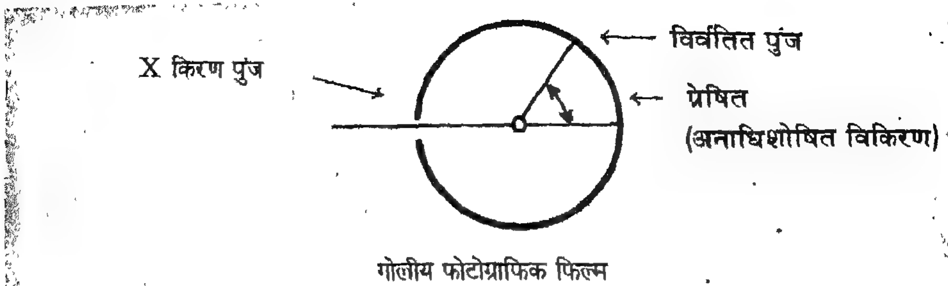
चित्र 3.11 में दिखाए गए प्रतिरूप द्वारा क्रिस्टल के संघटक कणों के बीच की दूरी के बारे में निर्णय लेना भौतिक विज्ञान की एक समस्या है, तथा इस अध्ययन में हम इसे विस्तारपूर्वक वर्णन नही करेंगे यहां हम केवल इसमे प्रयोग होने वाले नियम के बारे में बतायेंगे जिसे ब्रैग नियम कहते हैं। यह निम्नलिखित समीकरण से मिलता है।

$$n\theta = 2d \sin \theta$$

यहां d क्रिस्टल के संघटक कणों के समतल की दूरी है जो एक्सरे के आपतित समतल के समांतर है। 2θ वह कोण है जो विवर्तित एक्सरे किरणपुंज तथा आपतित किरणपुंज की दिशा से बनती है। λ प्रयुक्त एक्सरे की तरंग-दैर्ध्य है तथा n एक पूर्णांक (1,2,3,आदि है) जो विर्वतित किरण पुंजों के अनुक्रमिक क्रम के लिए होता हैं। ब्रैग के नियम का प्रयोग करके क्रिस्टल में पुनरावृत्त प्रतिरूप में कणों के समतल की दूरी की गणना कर सकते हैं अथवा ज्ञात समतलों की दूरी वाले रवों के प्रयोग द्वारा हम प्रयुक्त एक्सरे का तरंग-दैर्ध्य जान सकते हैं।



चित्र 3.12 X-किरणों के विवर्तन के लिए एक साधारण व्यवस्था।



चित्र 3.13 X-किरणों के विवर्तन का एक साधारण प्रदर्शन (वास्तविक स्थिति में कुछ धब्बे प्राप्त होते हैं।)

उदाहरण 3.13

उस एक्सरे की तरंग-दैर्ध्य क्या होगी जिनसे रवे के लिए विर्वतन कोण $2\theta = 16.80°$ मिलता है, यदि क्रिस्टल के समतलों की दूरी 0.200 nm है तथा केवल पहले क्रम का विर्वतन प्रेक्षित है।

हल

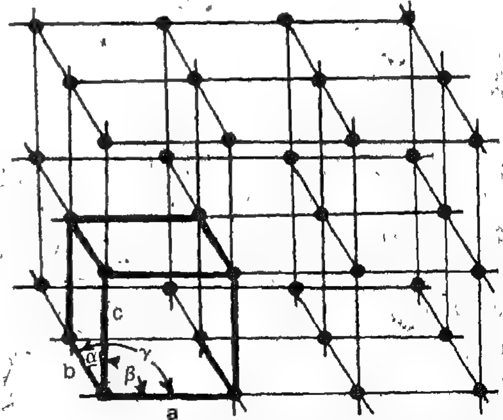
$n\lambda = 2\ d\ \text{Sin}\ \theta$ समीकरण में, $n = 1$ है।

अतः $\lambda = 2 \times 0.2 \times 10^{-9}\ \text{m} \times \text{Sin}\ 8.40 = 0.4 \times 0.146 \times 10^{-9}\text{m}$

$= 0.0584 \times 10^{-9}\text{m}$

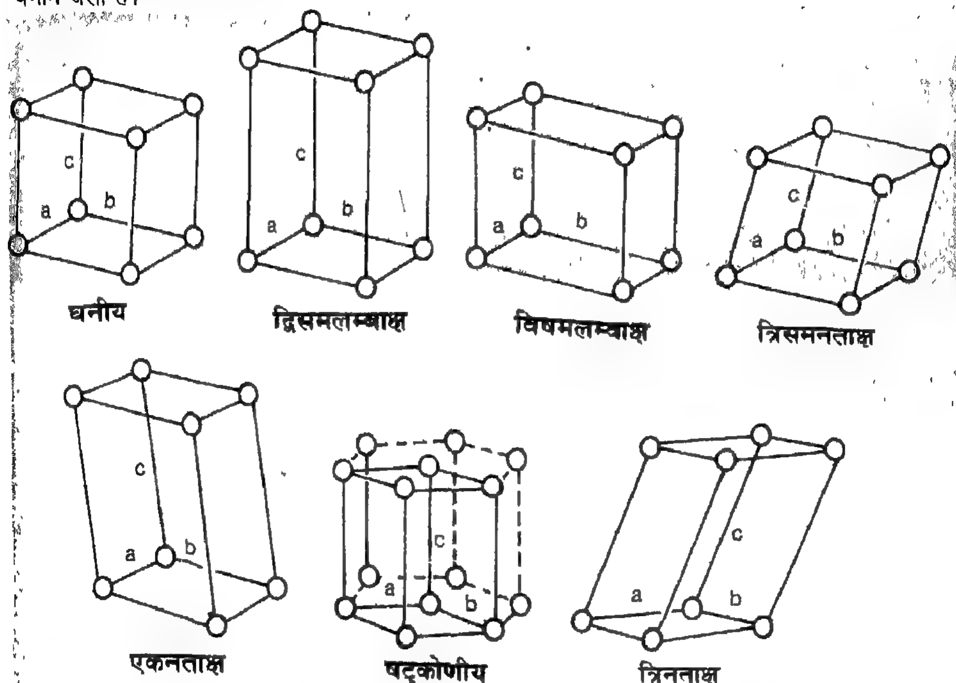
3.3.3 क्रिस्टल जालक तथा एकक कोष्ठिका

क्रिस्टल के भिन्न फलकों द्वारा एक्सरे के विवर्तन के आधार पर रवे के संघटक कणों की त्रिविमीय वितरण का पता लगता है। चित्र 3.14 रवे के त्रिविमीय वितरण के आरेखी निरूपण का एक उदाहरण है। परन्तु रवे में संघटक कण एक दूसरे के निकटतम हैं। एक क्रिस्टल चित्र 3.14 मे दिखाया गया है जिसमें संघटक कणों के स्थान बिन्दुओ से दिखाए गए हैं, इसे त्रिविम जालक (Space lattice) अथवा क्रिस्टल जालक (Crystal lattice) कहते हैं। प्रत्येक क्रिस्टल जालक में कुछ जालक बिन्दुओं का चुनना संभव है जो पूरे जालक का प्रतिरूप निश्चित करते है। यह तीन विमीय बिन्दुओं का समूह क्रिस्टल का एकक कोष्ठिका



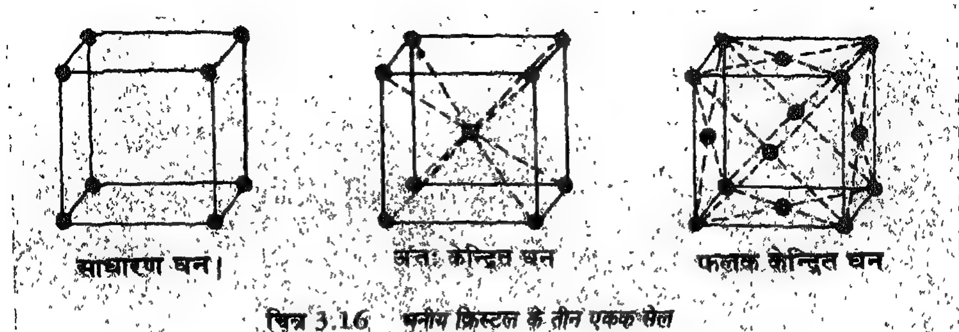
चित्र 3.14 क्रिस्टल जालक तथा एकक सेल (कोष्ठिका) का साधारण चित्र (पूरा क्रिस्टल ईट कार्य की तरह है और मोटी रेखाएं एकक सेल को प्रदर्शित)

(Unit cell) कहलाता है तथा एकक सेल के तीनों किनारो (कोरों) अ, ब तथा स द्वारा अभिलक्षणित होते है तथा कोण α, β तथा γ कोरों के जोड़ों (b, c) (c, a) तथा (a, b) के बीच क्रमशः बनते हैं। पूरा क्रिस्टल पदों में एकक सेल को तीनों दिशाओं में विस्थापित करके बनाया जा सकता है। यह ईटों द्वारा पूरा ब्लाक बनाने जैसा है।



चित्र 3.15 *क्रिस्टल के सात अभाज्य एकक सेल*

क्रिस्टलों में कुल सात प्रकार के आधारभूत (Basic) एकक अथवा अभाज्य सेल (Primitive Unit Cell) मिलते हैं। इन्हें क्रिस्टल समुदाय अथवा क्रिस्टल हैबिट (Crystal Habbit) कहते हैं। इन्हे चित्र 3.15 में दर्शाया गया है तथा इनके अभिलक्षण सारणी 3.6 में दिये गये हैं। वास्तव में क्रिस्टल में अधिकांश संख्या में एकक सेल रहते हैं जो संख्या क्रिस्टल के आमाप पर निर्भर करते हैं। यदि क्रिस्टल जालक में एकक सेल के जालक बिन्दु केवल कोनों मे है तो क्रिस्टल में सरल जालक (Simple Lattice) है। सात अभाज्य एकक सेलों पर आधारित सात साधारण जालक होते हैं। परन्तु सभी रवों मे साधारण जालक नहीं होते। कुछ अधिक जटिल होते हैं तथा इस अवस्था में सभी का वर्णन करना संभव नहीं। फिर भी यदि इन रवों के घनीय निकाय पर साधारण रवों के अतिरिक्त, विचार करें तो प्रायः हमें दो अन्य प्रकार के घनीय रवे (अथवा घनीय जालक) मिलते हैं। इन्हें फलक केन्द्रित घनीय ,(Face Centred cubic) (fcc) तथा काया केन्द्रित घनीय, Body Centred Cubic (bcc) कहते है। तीनों प्रकार के घनीय रवों के एकक सेल चित्र 3.16 में दर्शाए गए है।



चित्र 3.16 घनीय क्रिस्टल के तीन एकक सेल

क्रिस्टलीकरण में क्रिस्टल के सभी फलक एक ही गति से नहीं बढ़ते, तथा इसलिए पदार्थ के सभी रवों के अक्षीय कोरों का वही अनुपात कहीं नहीं होगा जो एकक सेल मे है, परन्तु उनके अक्षीय कोण समान होंगे। वास्तविक रवे अपने अंतिम आकार में भिन्न होगे तथा तब भी उनमे एक ही प्रकार के एकक सेल होगे।

सारणी 3.6

विभिन्न क्रिस्टल समुदाय

निकाय	*अक्षय दूरी*	*अक्षय कोण*	*उदाहरण*
घनीय	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	कापर, जिंक ब्लेंड, KCl
द्विसमलंबाक्षा	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	श्वेत टिन, SnO_2
विषमलम्बाक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	विषमलम्बाक्ष सल्फर
एकनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$	एकनताक्ष गंधक
षट्कोणीय	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°; \gamma = 120°$	ग्रेफाइट
त्रिसमनताक्ष	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	कैल्साइट
त्रिनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90°$	पौटेशियम डाइक्रोमेट

3.3.4 क्रिस्टलों में संघटक कणों का संकुलन

रवों में संघटक कण सुसंकुलित होते हैं। इनमें उपलब्ध स्थान के पूरा प्रयुक्त होने से उच्चतम संभव घनत्व की अवस्था प्राप्त होती है। क्योंकि संघटक कण कई आकारों के होते हैं, इसलिए घने सकुलन का रूप उनके आकार के अनुसार होगा। हम यहाँ साधारण गोलीय कणों के सकुलन के बारे में बतायेंगे जिसमें रवों के सामान्य संघटक कण मिलते हैं। यहां हम अपने को समान आमाप के गोलों तक सीमित रखेगे। ऐसे गोलों को

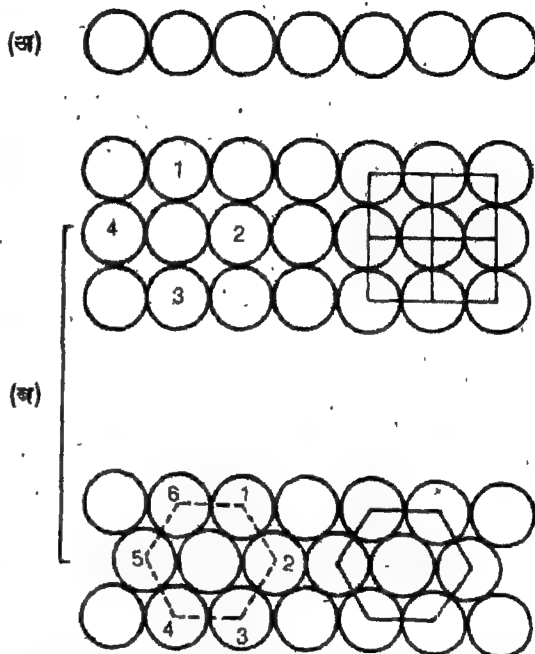
क्षैतिज सारणी को एक पंक्ति में रखकर हम क्रिस्टल के सिरों (कोर) को व्यक्त करते हैं (चित्र 3.17 अ)। इन पंक्तियों को मिलाकर हम समतल क्रिस्टल बना सकते है (चित्र 3.17 ब)।

पंक्तियों का संयोजन पहली पंक्ति के संदर्भ में दो प्रकार से हो सकता है।

(i) संलग्न पंक्तियों में कणों के क्षैतिज अथवा उदग्र संरेखन द्वारा वर्ग बनते हैं। इस प्रकार के संकुलन को घना वर्ग संकुलन (Square Close Packing) कहते हैं।

(ii) प्रत्येक दूसरी पंक्ति के कण पहली पंक्ति के कणों के बीच अवनमनों में रखे गए हैं। तीसरी पंक्ति के कण पहली पंक्ति के कणों से उदग्र संरेखित हैं तथा इस प्रकार उपर्युक्त व्यवस्था से षट्कोणीय पैटर्न मिलता है। इसे घना षटकोणीय संकुलन (Hexagonal Close Packing) कहते हैं।

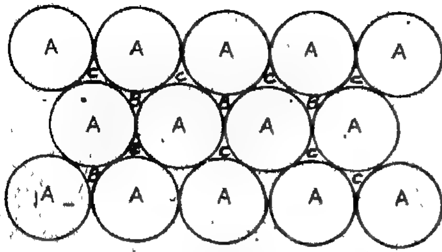
संकुलन का दूसरा ढंग स्पष्टत: अधिक दक्ष्य है। इसमें गोलों द्वारा खाली जगह कम है। घने वर्ग संकुलन में, बीच का गोला चार अन्य गोलों के सम्पर्क में है तथा षट्कोणीय घने संकुलन में बीच का गोला छ: अन्य गोलों के संपर्क में है। (चित्र 3.17)

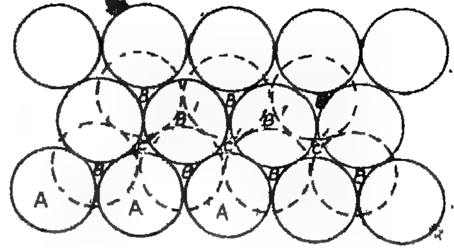


चित्र 3.17 उपलब्ध स्थान के दक्ष उपयोग के लिए गोले का संकुलन, (अ) अक्षि (कोर) निर्माण (ब) तल बनने की दो विधियां

द्विविमीय संकुलन के लिए षट्कोणीय घने संकुलित पर्त से अधिक दक्ष्य संकुलन मिलता है। इस पर आधारित हम आगे त्रिविमीय संकुलन पर विचार करें जिसमें पर्तों के लिए षट्कोणीय पैटर्न होता है। चित्र 3.18 रवे में पर्तों को दर्शाता है।

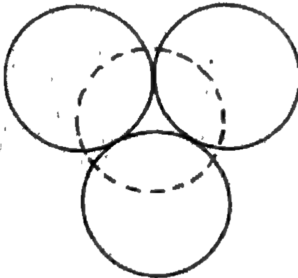
इस पर्त में गोलों को अक्षर A से प्रदर्शित करते है तथा दो प्रकार के गोलों के बीच रिक्त स्थान को B तथा C से प्रदर्शित करते हैं जैसे कि चित्र 3.1 में दिखाया गया है। यदि एक दूसरी पर्त पहली पर्त के ऊपर इस प्रकार रखें कि इसके गोले उदग्र पहली पर्त के गोलों से संरेखित हो तो इसके शून्य, पहली पर्त के शून्य को ढकेंगे। वे स्थान को भली प्रकार नहीं भर पाएगे। यदि हम दूसरी पर्त की ऐसी व्यवस्था करें कि इसके गोलक पहली पर्त के B रिक्त स्थानों में समा जाएँ तो C रिक्त स्थान बिना घिरे रह जाएगे क्योंकि इस योजना से उनमें कोई गोलक नहीं रखा जा सकता (चित्र 3.18 ब)। इस प्रकार रखी गई दूसरी पर्त में हमें कुछ उस पर्त के रिक्त स्थान मिलेंगे जो पहली पर्त के रिक्त स्थानों के ऊपर हैं। हम इन रिक्त स्थानों (जो दो भिन्न पर्तों के शून्य से बने हैं) C′ रिक्त स्थान कहेंगे। दूसरी पर्त में साधारण शून्य भी पहली पर्त के गोलकों

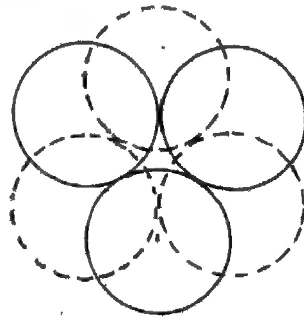


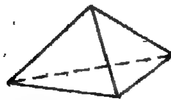


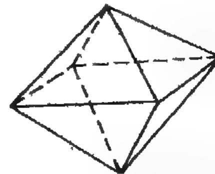
चित्र 3.18 *गोलों के निविड संकुलन में परतें (अ) षट्कोणीय निविड संकुलित आधार परत (ब) दो परतें एक साथ*

के स्थान के ऊपर होंगे। हम इन्हे दूसरी पर्त के B′ शून्य कह सकते हैं। पहली पर्त के B तथा C रिक्त स्थान दोनों आकार मे त्रिकोणीय हैं जबकि दूसरी पर्त मे केवल B′ रिक्त स्थान त्रिकोणीय हैं। दूसरी पर्त के C′ रिक्त स्थान पहली तथा दूसरी पर्तों के दो त्रिकोणीय रिक्त स्थानों के मेल से बने हैं जिसके एक त्रिकोण का शीर्ष ऊपर तथा दूसरे त्रिकोण का शीर्ष नीचे की ओर होता है। क्रिस्टल में साधारण त्रिकोणीय रिक्त स्थान के गिर्द 4 गोलक होते हैं तथा इसे चतुष्फलकीय रिक्त स्थान अथवा छेद कहते है। C′ प्रकार के द्विक त्रिकोणीय रिक्त के गिर्द 6 गोलक होते हैं तथा इसे अष्टफलकीय रिक्त कहते है। (चित्र 3.19)।









चित्र 3.19 *क्रिस्टलों (रवों) में दो प्रकार की रिक्ति* (voids) (अ) चतुष्फलकीय रिक्ति (ब) अष्टफलकीय रिक्ति

यदि एक तीसरी पर्त को दूसरे पर्त के ऊपर रखा जाए जिससे गोलक चतुष्फलकीय अथवा B′ रिक्तों को ढकते हों, तो हमें एक प्रकार का त्रिविमीय घना संकुलन मिलता हैं जिसमें गोलक प्रत्येक तीसरी अथवा एकांतर पर्त में उदग्र संरेखित हैं। इस पैटर्न को AB··· पैटर्न कहते हैं। इसके विकल्प के रूप में यदि तीसरी पर्त के गोले अष्टफलकीय अथवा C′ रिक्तों को भरते है तो हमे ऐसा संकुलन मिलता है जिसमें हर चौथी पर्त के गोलक उदग्र संरेखित हैं। इससे ABC ABC....प्रकार के गोलकों का चिति पैटर्न मिलता है। दोनों चिति विधियाँ भिन्न प्रतिरूप, परन्तु समान दक्षता की हैं। इनकी पुनरावृति किसी लम्बाई तक किया जा सकता है। त्रिविमीय गोलकों के AB AB···संकुलन को षट्कोणीय सुसंकुलन (hcp) तथा ABC ABC...सकुलन को घन सुसकुलन (ccp) कहते हैं। *ccp प्रकार का सकुलन पहले बताए गए fcc संकुलन जैसा है। मालिब्डेनम, मैग्नीशियम तथा बेरिलियम hcp संरचना में रवे बनाते हैं। आयरन, निकल, कापर, सिल्वर, गोल्ड तथा एलुमिनियम ccp संरचना में रवे बनाते हैं।

रवों में रिक्त स्थानों अथवा छेदों को अंतराल कहते हैं। इनके आमापों का महत्व तब बढ जाता है जब जालक न बनाने वाले परमाणुओं (जैसे H,B,C,N) अथवा आयनों को इनमे रखा जाता है। संक्रमण धातुओं के बोराइडों, कार्बाइडों तथा नाइट्राइडों में अधातुओं को अंतरालों में रखा जाता है।

समन्वय संख्या(Coordination Number) : hcp तथा ccp प्रकार की चिति में एक गोलक 6 अन्य गोलकों से (अपनी ही पर्त में) संपर्क में होता है। यह सीधे ऊपर की पर्त के गोलों तथा 3 नीचे की पर्त के गोलकों को भी स्पर्श करता है। अत: एक गोलक के hcp तथा ccp चितियो में 12 निकटतम पड़ोसी होंगे। और समन्वय संख्या 12 होगी। किसी क्रिस्टल जालक (Crystal lattice) में किसी रचक कण (costituent particles) के निकटतम पड़ोसियो की सख्या को इसकी समन्वय सख्या कहते हैं। विभिन्न प्रकार के क्रिस्टलों में 4, 6, 8 तथा 12 समन्वय संख्याएं हैं।

3.4 द्रव अवस्था (The Liquid State)

हम गैसीय अवस्था की प्रकृति का वर्णन खंड 3.1 तथा 3.2 में तथा ठोस अवस्था की प्रकृति का वर्णन खंड 3.3 में कर चुके हैं। अब हम द्रव की तीसरी अथवा द्रव अवस्था का वर्णन करेंगे। यह तथ्य कि गैस के कणों (अर्थात् परमाणुओं तथा अणुओं) का आयतन गैस के कुल आयतन की तुलना में उपेक्षणीय होता है तथा इस तथ्य से भी कि कणों के बीच बल भी उपेक्षणीय है, गैसों के व्यवहार को समझना सरल हो जाता है। ये दोनों अभिलाक्षणिक गुण द्रव अवस्था में नहीं होते। द्रव के अणु एक दूसरे के समीप हैं तथा उनमें आकर्षण बल अधिक होता है। ठोसों की तुलना मे, द्रवों में अणुओं का स्थान निश्चित नहीं होता और न ही वे नियमित पैटर्न दिखाते हैं। अत: द्रव न तो पूर्णतया अव्यवस्थित होते हैं (जैसे गैसें हैं) तथा न ही पूर्णतया नियमित होते हैं (जैसे ठोस हैं)। यह मध्यवर्ती स्थिति जो आंशिक क्रम तथा आंशिक अव्यवस्था से अभिलक्षणित है, द्रवों के अध्ययन को जटिल बनाती है। गतिक सिद्धांत माडल के पदों में द्रव अवस्था की प्रकृति निम्न प्रकार बताई जाती है : (i) अणुओं के बीच पर्याप्त आकर्षण बल होता है; (ii) अणु सापेक्षत: परस्पर निकट होते हैं, (iii) अणु लगातार यादृच्छिक गति में होते हैं, (iv) अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा दिए हुए प्रतिदर्श में उसके निरपेक्ष ताप के समानुपाती होता है।

द्रव रवे
(Liquid Crystal)

गलनांक के ठीक ऊपर के एक ताप परिसर (Temperature Range) में कुछ पदार्थ ठोस की भांति एक निश्चित क्रम में रहते हैं, लेकिन उनमें प्रवाह द्रव की भांति होता है। इस तरह के पदार्थों के अणुओं का आकार असामान्य होता है। ये आकार में लम्बे और बेलनाकार (छड़ के समान) या बड़े और चपटे (प्लेट के समान) हो सकते हैं। ऐसे अणु परतों में इस तरह व्यवस्थित होते हैं कि ये उन्हीं परतो मे गति कर सकते हैं उनके बीच में नहीं। क्योकि ये परतें स्थायी होती हैं, इसलिए इनकी एक ठोस संरचना सम्भव है जो कि प्रकाश का विर्वतन (Diffraction) कर सकती है। द्रव रवे सफेद प्रकाश के पड़ने पर केवल एक ही रग को परावर्तित करते हैं। क्योंकि केवल एक ही निश्चित तरग दैर्घ्य का प्रकाश, ब्रेग सम्बन्ध (Bragg's Relationship) $2d \sin \theta = n\lambda$ को संतुष्ट कर सकता है। ताप बढ़ने के साथ-साथ अणुओं की गतिज ऊर्जा भी बढ़ती है। परतें गर्म करने पर खिसकती हैं और परावर्तित प्रकाश साथ ही साथ परिवर्तित होता है। इस विधि से ताप मे कम परिवर्तन को भी सरलता पूर्वक पहचाना जा सकता है। उदाहरणार्थ द्रव रवे शिराओ (Veins) के स्थान निर्धारित करने के उपयोग मे आते हैं क्योंकि शिरा का ताप चर्म के ताप से अपेक्षाकृत कम होता है।

यहां तक कि दुर्बल विद्युत क्षेत्र में भी, द्रव रवो की संरचना में पुन. व्यवस्थापन (Rearrangement) होता है जिससे यह पारदर्शी (Transparent) से अपारदर्शी (Opaque) रूप में परिवर्तित हो जाता है। आंकिक घड़ियों (Digital Watches) में कई जगहो मे इस गुण का प्रयोग होता है। बहुत दुर्बल विद्युत क्षेत्र की आवश्यकता के कारण बहुत कम शक्ति का व्यय (Consumption) होता है और इसलिए यह व्यापक रूप से प्रयोग में आता है।

3.4.1 द्रवों के गुण (Properties of Liquids)

इस माडल के आधार पर हमें देखना है कि द्रवों के प्रेक्षित स्थूल गुणों को कैसे समझा जा सकता है।

आयतन (Volume) : द्रवों का, गैसो के विपरीत, निश्चित आयतन होता है। पात्र का आकार तथा आमाप कुछ भी हो वे अपना आयतन निश्चित रखते हैं। द्रव का प्रतिदर्श 2.5 cm^3 स्थान घेरता है चाहे इसे बीकर, शंक्वाकार फ्लास्क अथवा बड़े गोल पेंदे के फ्लास्क में रखा जाए। द्रव बर्तन के निचले भाग में रहता है जबकि गैस फैल कर पूरा स्थान घेर लेती है। द्रवों में अणु पास-पास होते हैं जिससे उनके परस्पर आकर्षण प्रबल होते हैं इसलिये वे कोई भी स्थान घेरने के लिए स्वतंत्र नहीं हैं।

घनत्व (Density) : द्रव अवस्था में अणुओं का पास होना इस तथ्य का भी स्पष्टीकरण है कि द्रवों का घनत्व तुलनात्मक परिस्थितियों में गैसों के घनत्व से लगभग 1000 गुना अधिक होता है। उदाहरणार्थ 100°C ताप तथा 1 atm दाब पर पानी का घनत्व (0.958 g/cm^3) की तुलना जल वाष्प के इसी ताप तथा दाब पर घनत्व (0.000588 g/cm^3) से करें।

संपीड्यता (Compressibility): द्रव गैसों की तुलना में अत्यंत कम संपीडय हैं ऐसा इसलिए है क्योकि द्रवों में बहुत कम रिक्त स्थान रहता है। 25°C ताप पर दाब को 1 atm से 2 atm तक बढ़ाने से द्रव जल के प्रतिदर्श का आयतन केवल 0.0045 प्रतिशत घटता है। समान दाब का परिवर्तन आदर्श गैस के आयतन को 50 प्रतिशत घटाता है।

विसरण (Diffusion) : गैसों की भाति द्रवों का भी विसरण होता है जो बहुत धीमे-धीमे होता है। विसरण में अणु एक स्थान से दूसरे स्थान तक गति करते है। द्रव अवस्था मे अणु पास वाले अणुओं से टक्कर करते हैं। गैसों में गति करने वाले अणुओं को कम बाधा पडती है क्योंकि गति के लिए अधिक रिक्त स्थान उपलब्ध है। द्रव का धीमा विसरण इसलिए सरलता से समझ मे आता है।

जब कुछ बूंदे स्याही की पानी में सावधानी से छोडी जाती हैं तो स्याही के धब्बों की पानी में स्पष्ट सीमा मिलती है। कुछ समय के पश्चात् रंग पूरे पानी में फैल जाता है। ऐसा होने में समय लगता है। जब ब्रोमीन की एक बूंद को एक पात्र के पेंदें में रखते हैं तो यह तुरन्त वाष्प में परिवर्तित होकर पूरे पात्र में फैल जाता है। गैसीय अवस्था में विसरण अत्यंत शीघ्र होता है।

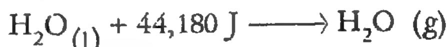
वाष्पीकरण (Vapourisation) : हम जानते हैं कि जब द्रव को खुले पात्र में रखते हैं तो यह धीरे-धीरे लुप्त हो जाता है क्योंकि द्रव वाष्प में परिवर्तित हो जाता है। इस प्रक्रिया को वाष्पीकरण कहते है। वाष्पन कैसे होता है ? अणु द्रव अवस्था में द्रव की सतह से निकलकर ऊपर के स्थान मे चले जाते हैं। द्रव के अणुओं के बीच प्रबल आकर्षण बल होते हुए भी ऐसा होता है। यह समझने के लिए कि अणु कैसे द्रव में से निकल जाते हैं यह ध्यान रखना चाहिए कि द्रव में अणु लगातार गति में है तथा उनमें गतिज ऊर्जा होती है। यद्यपि द्रव का ताप एक समान है तथा अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा स्थिर है, परन्तु सब अणुओं की गतिज ऊर्जा समान नहीं है। द्रवों में गैसों की भांति गतिज ऊर्जा का वितरण अत्यंत कम से अत्यंत अधिक मान तक होता है। इसके फलस्वरूप सतह पर के अणुओं की गतिज ऊर्जा आकर्षण शक्ति से अधिक हो जाती है जिससे अणु द्रव की सतह से ऊपर निकल जाते हैं। यदि ताप को स्थिर रखा जाए तो बचे हुए द्रव में आण्विक ऊर्जाओं का वितरण वही रहेगा तथा अधिक ऊर्जात्मक अंश द्रव से निकल कर वाष्प अवस्था में जाता रहेगा। यदि द्रव खुले बर्तन में है तो वाष्पीकरण शीघ्र होगा।

सतह से निकलने वाले अणुओं की संख्या अंतरा अणुक बल पर निर्भर करता है। जब ये शक्तियां प्रबल होती हैं तो कम अणु निकलते हैं। वाष्पित होने की प्रवृत्ति अथवा द्रव की वाष्पशीलता द्रव में अंतर-आण्विक बल की प्रबलता को बताता है। ईथर अल्कोहल से शीघ्र तथा अलकोहल जल से शीघ्र वाष्पित होता है। अत्तर-अणुक का निम्नलिखित क्रम में परिवर्तित होता है, ईथर $<$ अल्कोहल $<$ जल। ताप के बढने से अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है तथा वे सरलता से द्रव की सतह से निकल सकते हैं। इसलिए द्रवो का वाष्पीकरण ताप के साथ बढता है।

वाष्पीकरण और शीतलन
(Evaporation and Cooling)

वाष्पन-सतह के क्षेत्रफल के बढ़ने के साथ वाष्पन की दर भी बढ़ जाती है क्योंकि वाष्पन एक सतह पर होने वाली अपघटना (Phenomenon) है। उदाहरणार्थ एक बीकर में 5 cm^3 ईथर का प्रतिदर्श टेस्टट्यूब में रखे 5 cm^3 ईथर प्रतिदर्श की अपेक्षा तेजी से वाष्पित होता है। यही कारण है कि भीगे कपड़ों को सूखने के लिए फैलाया जाता है। द्रव के अणुओं के पलायन (Escaping) के लिए बड़े क्षेत्रफल वाला सतह अधिक अवसर प्रदान करता है। हम पढ़ चुके हैं कि वाष्पीकरण के दौरान अणुओं के पलायन के लिए अधिक गतिज ऊर्जा की आवश्यकता होती है। औसत गतिज ऊर्जा से इन अणुओं की ऊर्जा अधिक होती है। और कम ऊर्जा वाले अणु पीछे रह जाते हैं। द्रव के वाष्पीकरण के कारण ताप के गिरने (जो कि गतिज ऊर्जा के समानुपाती होता है) के सामान्य अनुभव की यह व्याख्या करता है। उदाहरणार्थ, वाष्पीकरण के कारण ईथर या क्लोरोफार्म का एक बूंद चमड़े पर ठंडा संवेदन उत्पन्न करता है। क्या तुम अब बता सकते हो कि उष्ण एवं सूखे गर्मी के दिनों में डेजर्ट कूलर (Desert Cooler) ताप गिराने में इतना अधिक प्रभावी क्यो होता है ?

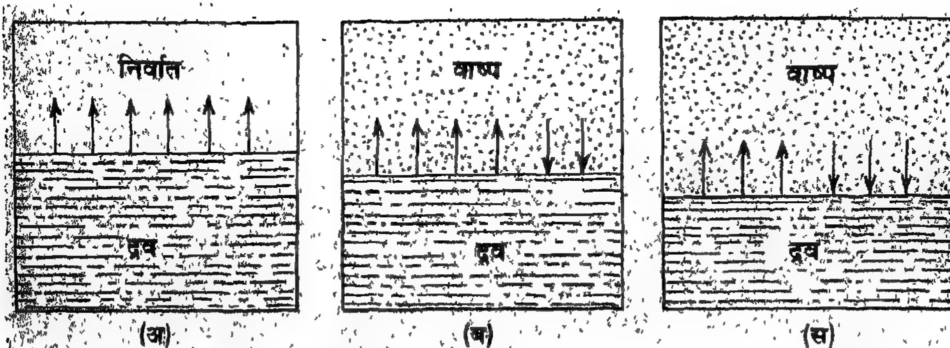
वाष्पीकरण की ऊष्मा (Heat of Vaporisation) : किसी द्रव को स्थिर ताप पर वाष्पीकरण के लिए ऊष्मा की जितनी मात्रा चाहिये उसे वाष्पीकरण की ऊष्मा अथवा वाष्पन ऊष्मा कहते है। द्रव में अणुओं के बीच आकर्षण बल की प्रबलता पर इस ऊष्मा की मात्रा निर्भर करती है। पानी का आपेक्षिक वाष्पन ऊष्मा अधिक होता है, क्योकि इसमें प्रबल आकर्षण बल होता है। जब पानी के एक मोल को पूर्णतया 25°C पर वाष्पीकृत करते हैं तो यह 44,180 जूल (Joule) ऊर्जा अपने वाह्य माध्यम से शोषित करता है।



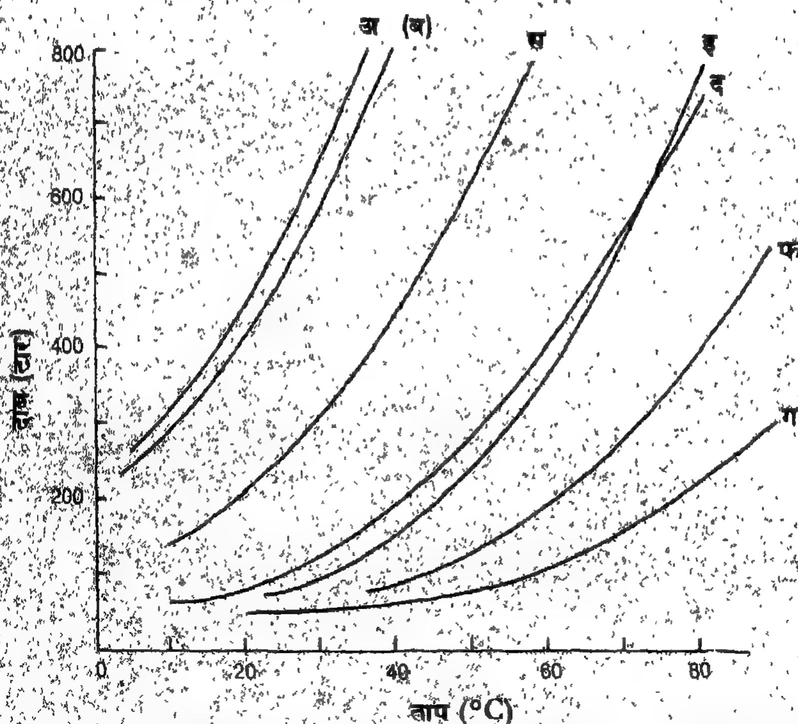
$$H_2O_{(l)} + 44{,}180\ J \longrightarrow H_2O\ (g)$$

अत: जल का मोलर वाष्पन ऊष्मा 25°C पर 44.180 kJ होता है।

वाष्प दाब (Vapour Pressure) : यह पहले बताया गया था कि खुले बर्तन मे रखा द्रव पूर्णतया वाष्पित होता है। यदि, द्रव को बंद निकाय (जैसे ढक्कनदार बोतल) में वाष्पीकृत किया जाये तो वाष्पन आरंभ हो जाता है तथा कुछ समय के पश्चात् द्रव का तल आगे परिवर्तित नहीं होता और स्थिर रहता है। यह निम्नलिखित ढंग से स्पष्ट किया जा सकता है। अणु जब द्रव से एक ही गति से वाष्पीकृत होते हैं, तो निकाय के इस अवस्था को गतिक साम्य की अवस्था कहते हैं (चित्र 3.20)। ऐसी अवस्था मे कोई प्रेक्षित परिवर्तन निकाय मे नहीं होता। बोतल



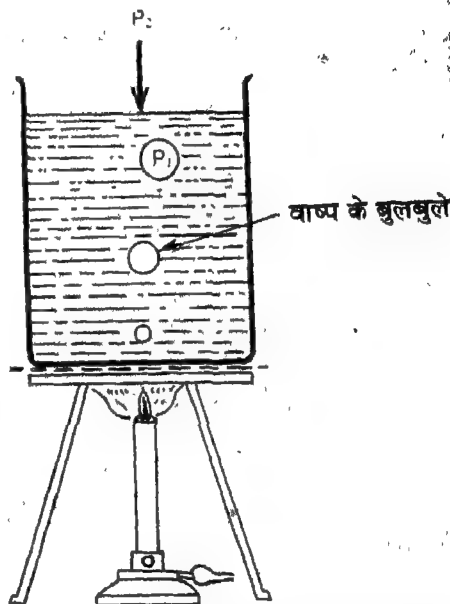
चित्र 3.20 द्रवों के वाष्पीकरण में साम्यावस्था की प्राप्ति (अ) प्रारम्भिक अवस्था जिसमें द्रव के ऊपर निर्वात स्थान है (ब) मध्यावस्था और (स) साम्यावस्था



चित्र 3.21 द्रवों के वाष्प दाब की ताप पर निर्भरता (अ) डाइ एथिल ईथर (ब) एथिल ब्रोमाइड (स) एसीटोन (द)बेन्ज़ीन (इ) एथिल अलकोहॉल (फ) जल एवं (ग) आक्टेन

में द्रव की मात्रा स्थिर रहती है। द्रव के ऊपर वाष्प में अणुओं की संख्या भी स्थिर रहती है। (क्योंकि प्रत्येक वाष्पीकृत अणु के लिए औसतन एक ही अन्य अणु संघनित होता है)। अणु वाष्प प्रावस्था में दाब उत्पन्न करते हैं। इस दाब को साम्य वाष्प दाब या वाष्प दाब से जाना जाता है। द्रव के वाष्प दाब का दिए गए ताप पर अभिलाक्षणिक मान होता है। द्रव की सतह से निकलने वाले अणुओं की सख्या ताप के साथ बढ़ती है जिससे वाष्प दाब बढ़ता है। चित्र 3.21 कुछ द्रवों के वाष्प दाब की ताप पर निर्भरता बताता है।

क्वथन (Boiling) : जब द्रव को धीरे-धीरे गर्म किया जाता है तो द्रव का ताप तथा इसका वाष्प दाब बढ़ता है। कम तापों पर साम्य वाष्प दाब वायुमंडल के दाब से जो द्रव की सतह पर कार्य करता है, अत्यंत कम होता है। इसलिये वाष्प अधिकांश द्रव से नहीं निकल सकता तथा केवल कम मात्रा में वाष्प हवा मे द्रव के सतह से निकल पाता है। यदि ताप को तब तक बढ़ाया जाए जब तक कि वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के तुल्य न हो जाए, तो द्रव के अंदर बना वाष्प सुविधा से द्रव में से बुलबुलों के रूप में हवा में जाते हैं (चित्र 3.22)। जब ऐसा होता है तो हम कहते हैं कि द्रव उबल रहा है।



चित्र 3.22 *एक द्रव का क्वथन : द्रव के क्वथनांक पर द्रव का वाष्प दाब P_1 द्रव के सतह के दाब P_2 के बराबर होता है।*

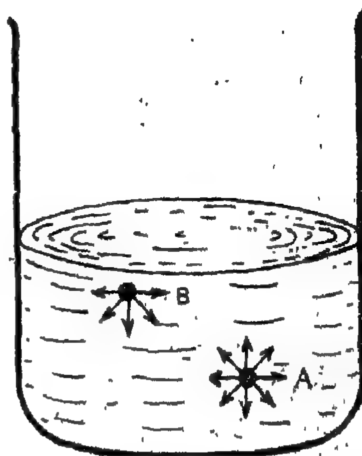
यद्यपि उबलना तथा वाष्पीकरण एक जैसी प्रक्रिया है, फिर भी वे कुछ संदर्भ में भिन्न हैं। वाष्पीकरण सभी तापों पर स्वतः होता है, उबलना केवल एक विशेष ताप पर है, जिस पर वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के तुल्य होता है। वाष्पीकरण तथा उबलने में एक और भिन्नता यह है कि वाष्पीकरण केवल द्रव की सतह पर होता है जब कि उबलने मे द्रव की सतह से नीचे वाष्प के बुलबुले बनते हैं।

ताप जिस पर द्रव उबलता है, उसे द्रव का क्वथनांक कहते है। इस ताप पर द्रव का वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के तुल्य होता है। इसलिए क्वथनांक वायुमंडलीय दाब पर निर्भर करता है। साधारण क्वथनांक को परिभाषित करने के लिये यह वह ताप है जिस पर द्रव का वाष्प दाब एक एटमास्फीयर होता है। इसका मान वाष्प-दाब ताप वक्र से निर्धारित किया जाता है। (चित्र 3.21)। पानी का नार्मल क्वथनांक 100°C एथिल अल्कोहॉल का 76°C तथा एथिल ईथर का 35°C होता है।

द्रव को किसी भी एच्छिक ताप पर बाहरी दाब बदल कर उबाला जा सकता है तथा इसे कम ताप पर उबालने के लिए दाब घटाया जाता है। पदार्थ जो अपने नार्मल क्वथनांक पर अपघटित हो जाते हैं वे प्रायः कम

दाब पर उबाले जाते हैं। यह सिद्धान्त कम स्थायित्व के द्रवों के कम दाब पर आसवन द्वारा शोधन में काम आता है।

पृष्ठ तनाव (Surface Tension) : पृष्ठ तनाव द्रवों का एक अन्य महत्वपूर्ण गुण है जो अंतराअणुक (inter-Molecular) बल से संबंधित है। अणु जो द्रव के अंदर हैं वह पास वाले अणुओं से सभी दिशाओं में आकर्षित होते हैं। परन्तु सतह पर का अणु केवल नीचे तथा साथ वाले अणुओं से आकर्षित होते हैं (चित्र 3.23)। इस से सतह पर के बलो का संतुलन बिगड़ जाता है। फलस्वरूप सतह पर के अणु अंदर की ओर खिंचते हैं तथा सतह की प्रवृति क्षेत्रफल को कम करने की होती है। संकुचित होने की प्रवृति के कारण, द्रव का सतह ऐसा व्यवहार करता है जैसे वह तनाव की अवस्था में हो। इस प्रभाव को पृष्ठ तनाव कहते हैं। पृष्ठ तनाव उस कार्य का माप है जिससे कि द्रव की सतह को इकाई क्षेत्रफल से बढ़ाने के लिए आवश्यक है इसे जूल/मीटर^2 अथवा न्यूटन/मीटर मे दर्शाते हैं। पानी का पृष्ठ तनाव 72.75×10^{-3} न्यूटन/मीटर है तथा मर्करी का 475.0×10^{-3} न्यूटन/मीटर होता है।



चित्र 3.23 *द्रव के अंदर तथा सतह पर किसी अणु के ऊपर लगने वाला बल*

पृष्ठ तनाव के कारण द्रव बूंदो का आकार गोलीय होता है। यह केश नली में द्रवों के चढ़ाव-उतराव का भी कारण है। उदाहरणार्थ पानी केश नली में चढ़ता है जबकि मर्करी का तल केशिका में गिरता है। ऊपर की दिशा वाला अवतल मेनिस्कस (Concave Meniscus) जिसको भी हम प्रेक्षित करते हैं (ब्यूरेट अथवा पिपेट में द्रव के रखते समय) द्रवों के पृष्ठ तनाव के कारण होता है।

श्यानता (Viscosity) : ठोसो के विपरीत द्रव प्रतिबल लगाने पर प्रवाहित होते हैं। यह प्रवाह इसलिए होता है क्योंकि अतरा-अणुक बल द्रवों में अपेक्षाकृत कम होते हैं तथा द्रव अधिक रूप से असंपीड्य होते है। एरंड तेल जैसे कुछ द्रव तथा शहद धीमे-धीमे प्रवाहित होते हैं जबकि मिट्टी के तेल जैसे द्रव तुरन्त प्रवाहित होते है। प्रवाह की गति की यह भिन्नता श्यानता गुण के कारण है। श्यानता द्रव के प्रवाह का प्रतिरोध है।

प्रवाह का प्रतिरोध (श्यानता) अंतराअणुक बल से संबंधित है, अधिक बल हो तो श्यानता अधिक होता है। ताप के बढ़ने से द्रवों की श्यानता घटती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ताप के बढ़नें से अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा बढ जाती है तथा उनके बीच आकर्षण बल की सीमा को पार कर जाती है।

अभ्यास

3.1 निम्न प्रेक्षणों का स्पष्टीकरण दे:

(i) गर्मी में वातित जल बोतलें (aerated water bottles) पानी में रखी जाती हैं।

(ii) द्रव अमोनिया की बोतल सील खोलने से पहले ठंडी की जाती है।

(iii) स्वचालित वाहनों के टायर में जाड़े की अपेक्षा गर्मी में कम हवा भरी जाती है।

(iv) ऊँचाई पर जाने से मौसम बैलून का आमाप बढ़ता जाता है।

3.2 एक गैस कमरे में बंद है। इसका ताप, दाब, घनत्व तथा मोलों की संख्या क्रमशः t°C, p atm, d g cm^{-3} तथा n मोल हैं।

(i) यदि कमरा 4 समान कक्षों में बंटा हो तो प्रत्येक कक्ष में दाब, ताप, घनत्व तथा मोलों की संख्या ज्ञात करे ?

(ii) प्रत्येक कक्ष में दाब, ताप, घनत्व तथा मोलों की संख्या ज्ञात करे, यदि किसी दो कक्षों के बीच की दीवार हटा दी जाए ?

(iii) दाब, ताप घनत्व तथा मोलों की संख्या के मान क्या होंगे, यदि समान आयतन की गैस दाब P तथा ताप t पर उसी कमरे में भरी जाए।

3.3. दो फलास्कों A तथा B के आयतन समान हैं। A फलास्क में H_2 है जिसे 300 K पर रखा गया है जबकि फ्लास्क B में समान आयतन की CH_4 गैस है तथा इसे 600 K पर रखा गया है।

(i) किस फ्लास्क में अधिक संख्या में अणु है ? कितने गुना अधिक ?

(ii) किस फ्लास्क में दाब अधिक है ? कितने गुना अधिक ?

(iii) किस फ्लास्क में अणु तीव्रता से गति करेंगे ?

(iv) किस फ्लास्क में दीवारों के साथ संघट्टों की संख्या अधिक है ?

3.4. निम्नलिखित सारणी मे गैस से एक प्रतिदर्श पर दाब बदलने का प्रभाव दिखाया गया है, जबकि गैस का ताप स्थिर है ।

दाब (P) (atm)	आयतन (V) (L)
1.00	22.4
0.90	24.9
0.85	26.3
0.75	29.9
0.65	40.2
0.55	40.7
0.45	49.8
0.30	74.7
0.20	112

(i) निम्नलिखित ग्राफ बनाएं : (i) P का V के सापेक्ष (ii) PV का $\frac{1}{V}$ के सापेक्ष (iii) PV का P के सापेक्ष

प्रत्येक आलेख का बायल नियम के पदों मे निर्वाचन करें।

(ii) इस सारणी में एक मापन अशुद्व हैं। कारण सहित अशुद्दि की पहचान करें।

(iii) यह मानते हुए कि दाबों के मान सही हैं। अशुद्दि के संगत आयतन की गणना करें।

3.5 हाइड्रोजन से भरे मौसमी बैलून का 1.00 atm दाब पर आयतन 175 L है। बैलून के आयतन की 2000 m ऊँचाई तथा 0.8 atm वायुमंडलीय दाब पर गणना करे। यह मान लें कि ताप स्थिर है।

3.6 हीलियम के एक प्रतिदर्श का आयतन 373 K पर 500 cm^3 है। यह मानते हुए कि दाब स्थिर है, उस ताप की गणना करें जिस पर आयतन 260 cm^3 हो जाता है। यह मान ले कि दाब नियत रहता है।

3.7 नाइट्रोजन के एक प्रतिदर्श का आयतन 0.500 atm दाब तथा 40°C ताप पर 1.000 L है। गैस के दाब की गणना करें यदि यह –6°C पर 0.225 cm^3 तक संपीडित की गई है।

3.8 (i) अक्रिस्टलीय ठोस क्रिस्टलीय ठोसों से कैसे भिन्न हैं ?

(ii) ठोसों में कौन से भिन्न प्रकार के बंध मिलते हैं। प्रत्येक प्रकार के बंधों के कम से कम दो उदाहरण दें।

3.9 गलनाक ठोसों की आकर्षण शक्ति का साधारण माप है। निम्न लिखित ठोसों को आकर्षण बल के बढते हुए क्रम में रखे।

	गलनाक (K)
नैपथलीन	353
सोडियम फ्लोराइड	1272
जल (बर्फ)	273
फास्फोरस	317
जिंक आयोडाइड	319

3.10 निम्नलिखित प्राक्कथनों को स्पष्ट करें :

1. सोडियम क्लोराइड के टुकड़े सोडियम धातु से कड़े होते हैं।
2. तांबा तन्य तथा अघातवर्धनीय है परन्तु पीतल नहीं।
3. ठोस कार्बन डाइआक्साइड के संगलन की गुप्त ऊष्मा सिलिकान डाइऑक्साइड से अत्यंत कम है।
4. जल का घनत्व लगभग 277 K पर अधिकतम है।
5. गलनाक के निकट बर्फ पानी की सतह पर तैरती है।

3.11 एक चित्र बनाकर तीन प्रकार के घनीय रवों में रचनात्मक अतर बताएं।

3.12 गोलों के घंने निश्चित स्तम्भ में चतुष्फलकीय अथवा अष्टफलकीय छेद क्या हैं ? रवों में इन छेदों का क्या महत्व है ?

3.13 0.134 nm तरंग दैर्घ्य के एक्सरे से पहले क्रम का विवर्तन क्रिस्टल की सतह से मिलता है जबकि θ का मान 10.5^0 है। क्रिस्टल में समतलों के बीच की दूरी की गणना करें जो जाँची गई सतह के समांतर है।

3.14 निम्नलिखित को स्पष्ट करें :

(i) दाब बढ़ाने से द्रव का क्वथनांक बढ़ता है।
(ii) द्रव की बूंदें गोलीय आकार धारण करती हैं।
(iii) जल का क्वथनांक (373 K) साधारण रूप से H_2S (211.2 K) की तुलना में ऊँचा है।
(iv) जब केशिका को मर्करी में डालते हैं तो केशिका नली के अंदर पारे का तल बाहर की अपेक्षा कम होता है।
(v) ईथर तथा ऐसीटोन जैसे द्रव ठंडे स्थानों पर रखे जाते हैं।
(vi) चाय अथवा काफी जब अधिक गर्म होती है तो इसे प्लेट से पीते हैं।

3.15 (i) निम्नलिखित जोड़ों में कौन से द्रवों का वाष्प दाब अधिक है
(अ) अल्कोहल, ग्लीसरीन; (ब) पेट्रोल, केरोसीन; तथा (स) पारा, जल ;
(ii) निम्नलिखित में अधिक श्यान कौन सा है :
अ. नारियल का तेल, एरंड तेल, ब. ग्लीसरीन; केरोसीन तथा स. मृदुपेय, वातित जल (सोडा वाटर)
(iii) क्लोरोफार्म तथा जल के भिन्न भाग एक ही ताप पर आप के हाथों पर डालने से क्लोरोफार्म ठंडा लगता है। आकर्षण बल के पदों में इसका कारण बताएँ।

3.16 (i) द्रव के निम्नलिखित गुणों पर ताप का क्या प्रभाव है, अ. घनत्व, ब. पृष्ठ तनाव, स. श्यानता तथा द. वाष्प दाब।
(ii) द्रव के अ. आयतन ब. क्वथनांक तथा स. श्यानता पर दाब का क्या प्रभाव है ?

एकक : चार

परमाणु संरचना

(ATOMIC STRUCTURE)

"परमाणुओं में इलेक्ट्रान होते हैं तथा इलेक्ट्रान रासायनिक गुणों को निर्धारित करते हैं"

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे,

निम्नलिखित का स्पष्टीकरण;

- परमाणु का नाभिकीय माडल, परमाणु का बोर माडल, परमाणु का क्वांटम यांत्रिकी माडल, अनिश्चितता-सिद्धांत, दे ब्राग्ली संबंध, बोर का आवृत्ति नियम, पाली अपवर्जन सिद्धांत, कक्षीय धारणा, आफबाउ नियम;
- परमाणुओं का इलेक्ट्रान विन्यास लिखना; तथा
- *s*, *p* कक्षकों के आकार।

डाल्टन का परमाणु परिकल्पना तथा उनके बाद अवागाद्रो, कैनिजारो और अन्य उन्नीसवीं शताब्दी के कई रसायनज्ञों द्वारा इसके विकसित रूप में परमाणु को द्रव्य का अन्तिम (अविभाजित) कण माना गया। यह भी माना गया कि,

(i) परमाणु प्रविभाजित नहीं किया जा सकता,
(ii) रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणु न तो बनते है और न ही नष्ट होते हैं,
(iii) किसी तत्त्व के सभी परमाणु समान होते हैं। विशेषतया, किसी तत्त्व के सभी परमाणुओं का द्रव्यमान समान होता है,
(iv) विभिन्न तत्त्वों के परमाणु समान नहीं होते; उनके द्रव्यमान विशेषतया भिन्न-भिन्न होते हैं।

उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रयोगात्मक प्रमाणों से सिद्ध हुआ कि परमाणु का प्रविभाजन हो सकता है। अब यह ज्ञात हो गया है कि परमाणु के महत्वपूर्ण घटकों में इलेक्ट्रान, प्रोटान तथा न्यूट्रान प्रमुख है। इस प्रेक्षण से डाल्टन के परमाणु चित्रण में संशोधन करना पड़ा। इससे यह समझना भी संभव हुआ कि परमाणु का रासायनिक व्यवहार उसकी आंतरिक संरचना से किस प्रकार संबंधित है। इलेक्ट्रान की खोज के भौतिक विज्ञान में विशेष परिणाम मिले, क्योंकि यह पाया गया कि न्यूटन का गति नियम इलेक्ट्रान की गति को ठीक प्रकार से नहीं समझा पाता। इसके परिणाम स्वरूप नई यांत्रिकी विकसित की गई जिसे क्वांटम यांत्रिकी कहते हैं। हम क्वांटम नियमों के कुछ अभिलक्षणों के बारे मे बताएंगे जो परमाणुओं में इलेक्ट्रान विन्यास को समझने के लिए अनिवार्य हैं। इससे हमें रासायनिक व्यवहार को परमाणु सरचना के संदर्भ मे समझने में सहायता मिलेगी।

आइए, हम परमाणु संरचना के कुछ तथ्यों को याद करें जो सामान्यतया ज्ञात हैं। परमाणु में धनात्मक आवेश का क्रोड होता है जिसे नाभिक कहते हैं, जिसके गिर्द ऋणात्मक आवेश युक्त कण होते है जिन्हें इलेक्ट्रान कहते हैं। यद्यपि नाभिक मे परमाणु का लगभग सारा द्रव्यमान केंद्रित होता है तथापि इसके द्वारा घेरा गया स्थान परमाणु के माप की तुलना में उपेक्षणीय है। इसके विपरीत इलेक्ट्रानो का यद्यपि द्रव्यमान में कोई योगदान नहीं होता परंतु उनसे घिरा हुआ क्षेत्र परमाणु के आमाप को परिभाषित करता है। प्रत्येक परमाणु के नाभिक में निश्चित संख्या में प्रोटॉन तथा न्यूट्रान होते हैं। प्रोटॉन तथा न्यूट्रान का द्रव्यमान लगभग समान होता है, परंतु प्रोटॉन पर धनात्मक आवेश होता है, जब कि न्यूट्रान पर कोई आवेश नहीं होता। कई महत्त्वपूर्ण प्रयोगों तथा तर्कों द्वारा ही परमाणु की संरचना समझी जा सकी। अब हम संक्षेप में कुछ अन्य महत्त्वपूर्ण प्रयोगों के बारे में विचार करेंगे। इस विषय की विस्तृत जानकारी आपको भौतिक तथा रसायन विज्ञान के अग्रगत कोर्सों में दी जाएगी।

4.1 परमाणु के रचक (Constituents of Atom)

द्रव्य की वैद्युत प्रकृति के बारे में सर्वप्रथम संकेत घर्षण विद्युत के प्रयोगों द्वारा मिला, जब यह पाया गया कि ग्लास अथवा एबोनाइट जैसे पदार्थों को सिल्क अथवा फर से रगडने पर विद्युत उत्पन्न होती है। 1830वीं शताब्दी में माइकेल फैराडे ने दिखाया कि जब किसी विद्युत अपघट्य मे विद्युत प्रवाहित की जाती है तो रासायनिक परिवर्तन होते हैं। फैराडे ने अपने परिणाम के रूप मे विद्युत-अपघटन के दो नियम दिए:

(1) यदि आवेश (अर्थात् धारा × समय) को एक सेल में संचारित की जाय तो यह निश्चित मात्रा में ही पदार्थ विशेष को एक इलैक्ट्रोड पर उत्पन्न करता है।

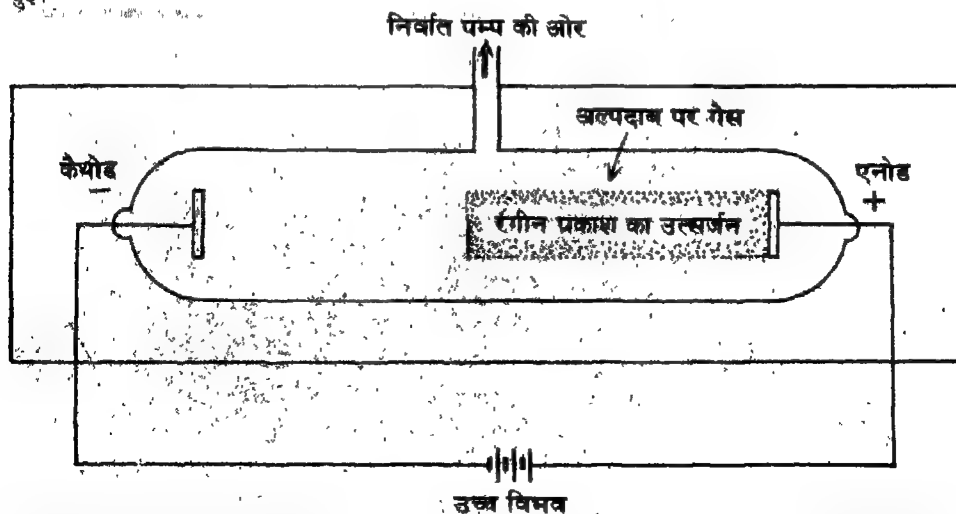
(2) विभिन्न पदार्थों के मोलों की संख्या जो आवेश की एक निश्चित मात्रा में एक इलैक्ट्रोड पर बनते हैं, छोटे पूर्णांकों के अनुपात में होती है।

ये कथन, जिन्हें फैराडे विद्युत-अपघटन नियम के नाम से जाना जाता है, एक उदाहरण से स्पष्ट किए जा सकते हैं। यह देखा गया कि यदि 96500 कूलाम एक सेल में से प्रवाह किए जाएं, जिसमें गलित सोडियम क्लोराइड है, तो 1 मोल सोडियम कैथोड पर एकत्रित होता है तथा 1/2 मोल क्लोरीन (Cl_2) गैस ऐनोड पर निकलती है। यह मात्राएं तब तक स्थिर रहती हैं जब तक कि विद्युत की मात्रा 96500 कूलाम स्थिर रहती है। यह पहले नियम के अनुसार होता है तथा मोल अनुपात 2 : 1 होता है, यह दूसरे नियम के अनुसार है।

विद्युत अपघटन के नियम, निश्चित अनुपात तथा गुणित अनुपात के नियम के समान है, जिनका अध्ययन आप एकक 1 में कर चुके हैं। पहली इकाई में यह बताया गया है कि रासायनिक संयोजन के नियम विविक्ता (Discretness) तथा सर्वसमता (Identity) का सुझाव देते हैं। फैराडे नियम विद्युत की विविक्ति (discrete) अर्थात् (परमाण्विक) को दर्शाते हैं। स्टोने ने विद्युत के परमाणुओं को इलेक्ट्रान नाम दिया।

4.1.1 इलेक्ट्रान की खोज (Discovery of Electron)

निआन संकेत की लाल-नारंगी चमक सभी शहरों मे देखने में मिलती है। निआन संकेत एक ट्यूब में निआन गैस (कम दाब पर) से बनती है। ऐसी ट्यूब को गैस-विसर्जन नलिका कहते है जब उसमे उच्च वोल्टता की विद्युत प्रवाहित की जाती है तो गैसें चालक बनकर दीप्ति देने लगती है। गैस के परमाणुओ से प्रकाश निकलने से रंगीन दीप्ति बनती है। नलिका के साथ किए गए उन्नीसवीं शताब्दी के उत्तरार्द्ध में गैस-विसर्जन प्रयोगों द्वारा परमाणु के घटकों को अभिनिर्धारित करने में सहायता मिली तथा इनके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रान की खोज हुई।



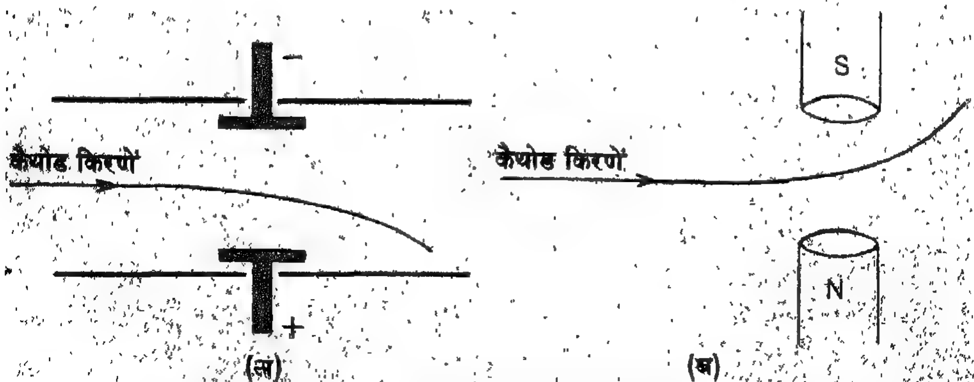
चित्र 4.1 न्यूनदाब पर गैस विसर्जन नलिका। जब गैस से होकर विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो यह रंगीन प्रकाश उत्सर्जित करती है। (चित्र में बिन्दुओं द्वारा प्रदर्शित भाग) प्रकाश का रंग गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। शेष भाग में अंधेरा रहता है कैथोड किरणें बायीं से दायीं तरफ गति करती हैं।



चित्र 4.2 कैथोड किरणों से वस्तु की तीव्र परछाई बनती है। इसी तरह का प्रेक्षण प्रकाश किरणों में पाया गया. जो कणिका सिद्धान्त (अर्थात् प्रकाश का कणीय रूप) दर्शाता है।

सामान्यतया गैसें अच्छी चालक नहीं होती परंतु यदि एक गैस को एक बंद मुंह वाली नली मे लिया जाए जिससे दो इलेक्ट्रोड जुड़े हों (देखे चित्र 4.1) तथा यदि ट्यूब में गैस का दाब लगभग 10^{-2} वायुमंडल तक कम किया जाए और इलेक्ट्रोड पर उच्च वोल्टता (5,000—10,000 वोल्ट) लगाया जाय तो गैसे चालक हो जाती है। इन परिस्थितियों में गैस में से प्रकाश निकलने लगता है। प्रकाश का रंग गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। दाब को लगभग 504 वायुमण्डल तक कम करने पर प्रकाश का निकलना बन्द हो जाता है परंतु गैस मे विद्युत संचालन होती रहती है तथा ट्यूब की शीशे की दीवार हल्के हरे रग के प्रकाश (प्रतिदीप्ति, Fluorescene) से चमकती है। यह देखा गया कि किसी वस्तु को ट्यूब के अंदर रखने पर उसकी छाया ग्लास ट्यूब की दीवारों पर पडती है (चित्र 4.2)। इस प्रयोग से ज्ञात हुआ कि प्रतिदीप्ति कैथोड से निकली हुई किरणों के ग्लास से टकराने से पैदा हुई थी तथा ये सीधी रेखा में चलती है, इन किरणों को कैथोड किरणे कहा गया।

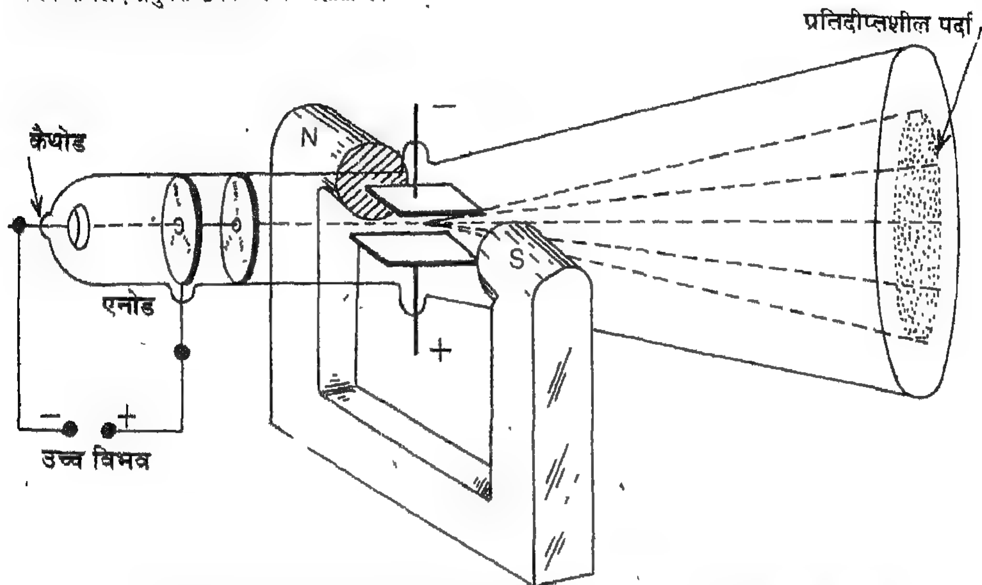
विद्युत तथा चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव से विसर्जन नलिका में किरणे विक्षेपित हो जाती हैं, इससे सिद्ध होता है कि उनमे आवेशित कण है। मुडने की दिशा बताती है कि आवेश ऋृणात्मक है (चित्र 4.3) विद्युत तथा चुंबकीय क्षेत्रों को एक दूसरे के लंबवत् दिशा में लगाने के बाद (चित्र 4.4) प्राप्त विक्षेपन को माप कर, सर जे.जे. थामसन कण के आवेश (e) का इसके द्रव्यमान (m) के साथ अनुपात निर्धारित करने मे सफल रहे। e/m का मान 1.76×10^{8} कूलाम/g पाया गया तथा कणों को इलेक्ट्रान का नाम दिया गया। अनुपात



चित्र 4.3 कैथोड किरण का झुकाव (अ) वैद्युत क्षेत्र में (ब) चुम्बकीय क्षेत्र में

e/m ट्यूब की गैस तथा कैथोड की प्रकृति से अप्रभावित रहती है जिससे यह पता चलता है कि इलेक्ट्रान सभी द्रव्यों का सार्वत्रिक रचक* है।

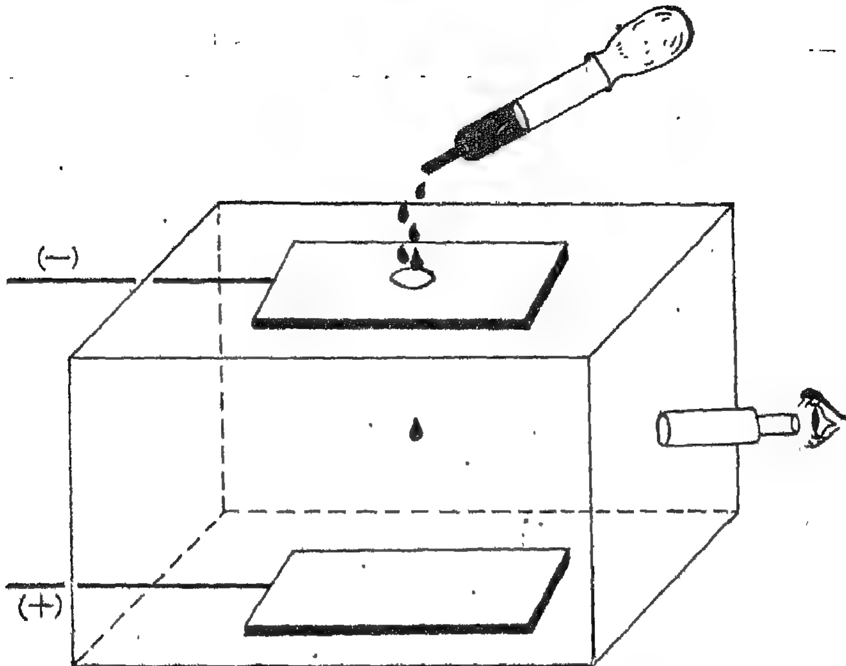
इलेक्ट्रान का आवेश मिलिकन द्वारा 1909 मे 1.60×10^{-19} कूलॉम मापा गया। जब इसे e/m मे रखा गया तो इलेक्ट्रान का द्रव्यमान 9.1×10^{-28} g पाया गया। चित्र 4.5 इलेक्ट्रान का आवेश निर्धारित करने के लिए प्रयुक्त उपकरण को दर्शाता है।



चित्र 4.4 *इलेक्ट्रॉन के आवेश तथा द्रव्यमान के अनुपात (e/m) के निर्धारण हेतु उपकरण। कैथोड़ से उत्सर्जित इलेक्ट्रान कैथोड एवं एनोड के मध्य उच्च विभव द्वारा त्वरित किये जाते हैं। एनोड पे आगे चलने पर, सीधी रेखाओं में जाती हुई किरण पुंज का चुनाव एक गोल डिस्क द्वारा होता है। किरण पुंज फिर वैद्युत एवं चुम्बकीय क्षेत्र से गुजरती है जो आपस में लम्बवत होने के साथ ही साथ गति की दिशा के भी लम्बवत होती हैं। उनकी आपेक्षिक शक्ति तथा e/m का अनुपात विक्षेपण को निश्चित करते हैं। इसलिए विक्षेपण एवं क्षेत्र की तीव्रता के माप द्वारा e/m की गणना कर लेते हैं।*

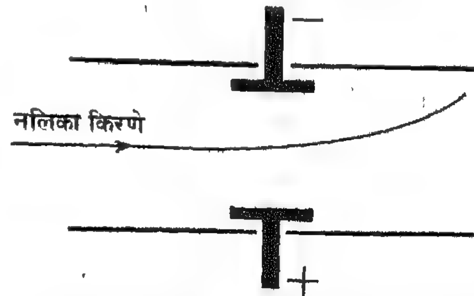
विसर्जन नलिका में इलेक्ट्रान की धारा गैस के उदासीन परमाणुओं अथवा अणुओ से टकराकर और अधिक इलेक्ट्रान तथा अन्य कण बनाती है जो कैथोड की ओर किरणों के रूप मे जाते है। उन किरणो जिनको विद्युत कैनाल कहते हैं, का विचलन क्षेत्र में यह दर्शाता है कि उनमें धनात्मक आयन होते हैं (चित्र 4.6)। धनात्मक आयनो का आवेश तथा द्रव्यमान ऊपर बताए गए ढग से निर्धारित किए जाते है। यह पाया गया कि धनात्मक आयन इलेक्ट्रानों से लगभग 2000 गुना भारी है, उनका यथार्थ द्रव्यमान नलिका में गैस की प्रकृति पर निर्भर होता है।

* कैथोड किरणों की नली दूरदर्शन का हृदय है कैथोड किरणों की गति विद्युत चुबकीय कुडंली से नियत्रित होती है; जब किरण विशेष रूप मे लेपित पर्दे से टकराती है तो सदीप्तिशील प्रतिबिंब बनता है।



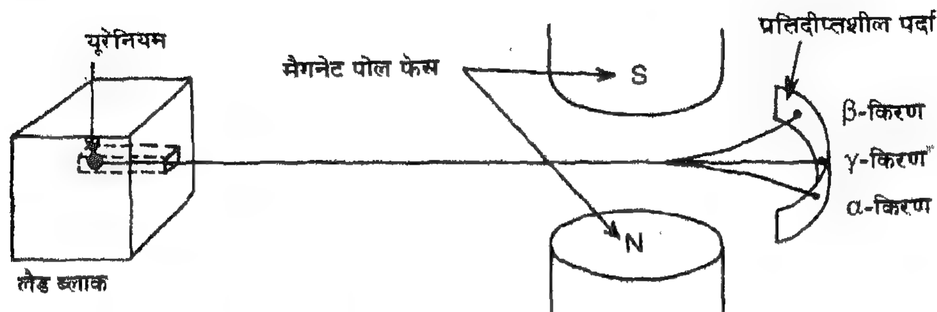
चित्र 4.5 : इलेक्ट्रॉन पर आवेश के निर्धारण के लिए मिलिकान का प्रयोग। तेल की बूंदों का छिड़काव करते हैं और उन बूंदों को दो आवेशित प्लेटों के बीच से गिरने दिया जाता है। प्लेटों के बीच गिरती हुई बूंदों का प्रेक्षण एक सूक्ष्मदर्शी से करते हैं। ऋण आवेशित बूंदों पर गुरुत्वाकर्षण क्षेत्र नीचे की दिशा में और वैद्युत क्षेत्र ऊपर की दिशा में कार्य करता है। वैद्युत क्षेत्र की तीव्रता को समायोजित करके दोनों बलों को संतुलित कर सकते हैं। बूंदें तब या तो स्थिर रहती हैं या निश्चित चाल से गतिमान होती हैं। (गति के प्रथम नियम के अनुसार).

उपरोक्त प्रयोगों द्वारा यह स्पष्ट हो गया कि परमाणु प्रविभाज्य थे तथा इसे आवेशित कणों में तोड़ा जा सकता था। बैकरेल द्वारा 1900 के आसपास खोजी गई रेडियोसक्रियता (Radioactivity) की परिघटना के अध्ययन से भी इस परिणाम को बल मिलता है। रेडियोऐक्टिवता, रेडियम जैसे कुछ तत्वों द्वारा विकिरण का स्वतः उत्सर्जन है। एल्फा (α) बीटा (β) तथा गामा (γ) नाम के तीन प्रकार के विकिरण अभिनिर्धारित किए गये हैं। इनकी प्रकृति का अभिलक्षण उन्हीं विधियों से किया गया जिनसे कैथोड किरणों को अभिलक्षणित



चित्र 4.6 एनोड से आने वाली किरणों के विक्षेपण की दिशा यह प्रदर्शित करती है कि वे धनात्मक कणों की बनी होती हैं। ये कण आयन हैं जो विसर्जन नलिका में अवशिष्ट गैस के अणुओं के इलेक्ट्रान से टकराने के कारण बनते हैं। आयनों की प्रकृति अवशिष्ट गैस की प्रकृति पर निर्भर करती है।

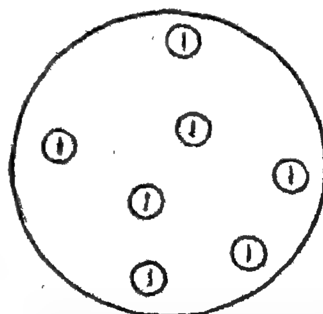
किया गया था। एल्फा किरणें धनात्मक आवेश, He^{2+} (हीलियम) कणों ($e = 3.20 \times 10^{-19}$ कूलांम, $m = 6.6 \times 10^{-24}g$) से बनी है। बीटा किरणें इलेक्ट्रानों से बनी हैं जब कि γ किरणे उच्च ऊर्जा की विद्युत चुबंकीय विकिरण हैं जिन पर कोई आवेश नहीं होता तथा जिनका द्रव्यमान उपेक्षणीय होता है। (चित्र 4.7)।



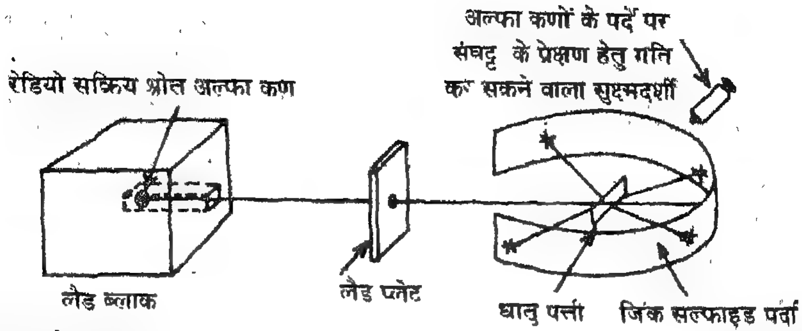
चित्र 4.7 : रेडियो सक्रियता के α, β तथा γ रूप। α किरणें H^{2+} आयनों से बनती है, β किरणें इलेक्ट्रानो से बनती है, तथा γ किरणें उच्च आवृत्ति वाले विद्युत-चुम्बकीय विकिरण हैं।

4.1.2 परमाणु का नाभिकीय मॉडल (Nuclear Model of an Atom)

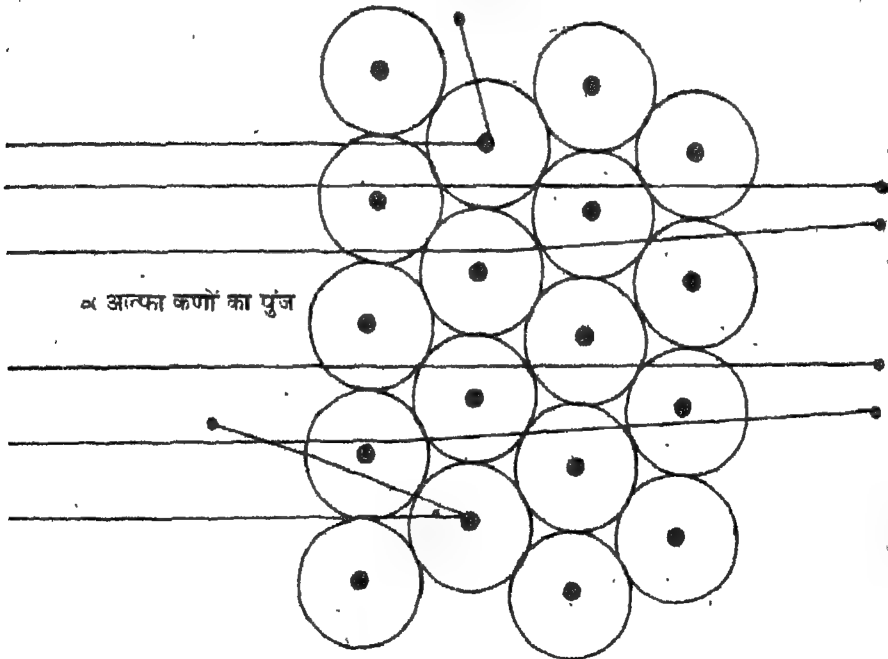
अगला प्रश्न जिसका उत्तर देने योग्य था, वह परमाणु मे रचक कणों के विन्यास के बारे में था। जे.जे. थाम्सन ने सबसे पहला मॉडल दिया जिसमें धनात्मक आवेश तो 10^{-8} सेंटीमीटर त्रिज्या के गोले पर फैला हुआ माना गया था। अत: इलेक्ट्रान गोले में स्थापित माने गए (चित्र 4.8)। परमाणु में आवेश के वितरण का परीक्षण आवेशित कणों को पतले धातु की पन्नी पर दागने से प्राप्त आपतित कणों के प्रकीर्णन के अध्ययन से मिलता है। यह परमाणुओं के अंदर धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेश के वितरण से नियंत्रित हो जाता है। रदरफोर्ड 1911 मे सर्वप्रथम यह प्रयोग किया जिसमें α कणों (यह द्वि आवेशित हीलियम आयन हैं) जो आपतित कणों तथा गोल्डफायल को लक्ष्य माना गया था। प्रकीर्णित कणों की विभिन्न दिशाओ में गिनती की गई। यह पाया गया कि अधिकांश α कण बिना विक्षेपित हुए पन्नी में से निकल गए, जबकि केवल एक छोटा अंश न्यून कोणों से विक्षेपित हुआ। अप्रत्याशित रूप से यह पाया गया कि 20,000 कणों में से एक कण 180° अंश से



चित्र 4.8 *परमाणु का थामसन माडल। ऐसा सोचा गया कि धनात्मक आवेश पूरे परमाणु के ऊपर फैला है और इलेक्ट्रॉन इस धनात्मक पृष्ठभूमि में विद्यमान हैं किन्तु यह माडल प्रायोगिक तथ्यों से मेल नहीं खाता।*

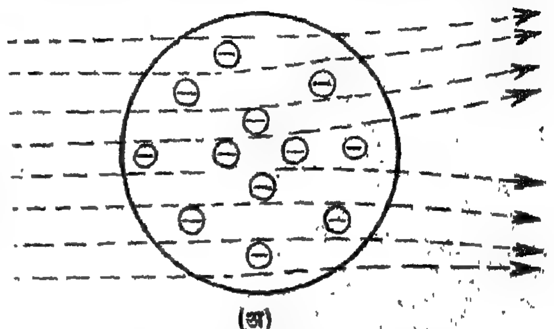


चित्र 4.9 (अ) : *धातु की पत्तियो से α कण रेडियो सक्रिय स्रोत से उत्पन्न किए जाते हैं। क्योंकि शीशा α कणों को अवशोषित करता है इसलिए छिद्र युक्त शीशे की प्लेट का प्रयोग α कणों के पुज को प्राप्त करने के लिए किया जाता है। पत्ती से प्रकीर्णित कण छोटे चमक के रूप दृष्टिगोचर होते है जो जिक सल्फाइड पर्दे पर इनके सघट्ट होने से बनते हैं। पर्गेशों के प्रेक्षण के लिए सूक्ष्मदर्शी का प्रयोग किया गया है।*



चित्र 4.9 (ब) : *सोने की पत्ती द्वारा α कणों के प्रकीर्णन का योजना बद्ध प्रदर्शन। काले बिन्दु सोने के परमाणुओं के नाभिकों को प्रदर्शित करते है। अधिकाश अल्फा कण अल्प विचलन के साथ आर पार हो जाते हैं, फिर भी कुछ नाभिकों से टक्कर करते हैं तथा अधिक विचलन देते हैं।*

विक्षेपित होकर सीधा वापिस आ गया। इतना प्रबल विक्षेपण तभी हो सकता है जबकि तीव्र वैद्युत क्षेत्र परमाणुओ के भीतर उपस्थित हो। गणनाओ के अनुसार 10^{-13} सेंटीमीटर त्रिज्या में फैला हुआ धनात्मक आवेश ऐसा क्षेत्र उत्पन्न नहीं कर सकता; वास्तव मे त्रिज्या 10^{-8} सेंटीमीटर होनी चाहिए जिससे प्रकीर्णन के आंकडे को समझाया जा सके। चित्र 4.9 तथा 4.10 प्रकीर्णन प्रयोग के भिन्न अभिलक्षणों को स्पष्ट करते है।



चित्र 4.10 (अ) *थामसन मॉडल के आधार पर कण बहुत अल्पकोण से ही विक्षेपित होने चाहिए क्योंकि थामसन मॉडल में धन आवेश पूरे आयतन के ऊपर समान रूप से फैला है और जिसके कारण अपेक्षाकृत दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न होता है।*

प्रकीर्णन प्रयोगों द्वारा थाम्सन माडल को अस्वीकार किया गया तथा परमाणु का नाभिकीय माडल प्रस्तुत किया गया। इसमें धनात्मक आवेश 10^{-13} सेंटीमीटर त्रिज्या के गोले (जिसे नाभिक कहते है) पर फैले होते तथा इलेक्ट्रान नाभिक से बाहर लगभग 10^{-8} सेंटीमीटर की दूरी पर होते है जिससे परमाणुओ का सामान्य आमाप* बनता है। इस प्रकार परमाणु का सामान्य आकार 10^{-8} से.मी.* होता है। विभिन्न दिशाओं में प्रकीर्णित α कणो की संख्या गिनने से नाभिक के ऊपर धनावेश की गणना की जा सकती है। इस प्रकार पाया गया कि विभिन्न नाभिकों के आवेश सदा विपरीत चिन्ह वाले इलेक्ट्रान पर आवेश के पूर्ण गुणक होते है। इसलिए, यदि इलेक्ट्रान आवेश को e से प्रदर्शित किया जाये तो हाइड्रोजन परमाणु का आवेश + 1, सोडियम परमाणु के नाभिक पर + 11 e तथा यूरेनियम परमाणु के नाभिक पर + 92 e आवेश होता है। ऐसे पूर्णांक मान परमाणु संख्या कहलाते हैं। तथा इसे प्रतीक Z से दर्शाया जाता है। इसके अतिरिक्त चूंकि परमाणु विद्युत-उदासीन होते हैं अत: यह मानना होगा कि परमाणु में उतने ही इलेक्ट्रान होंगे जितना उनके नाभिक पर धनावेश। इसका अर्थ यह हुआ कि हाइड्रोजन के परमाणु में एक इलेक्ट्रान, सोडियम के परमाणु में 11 तथा यूरेनियम के परमाणु में 92 इलेक्ट्रान होते है।

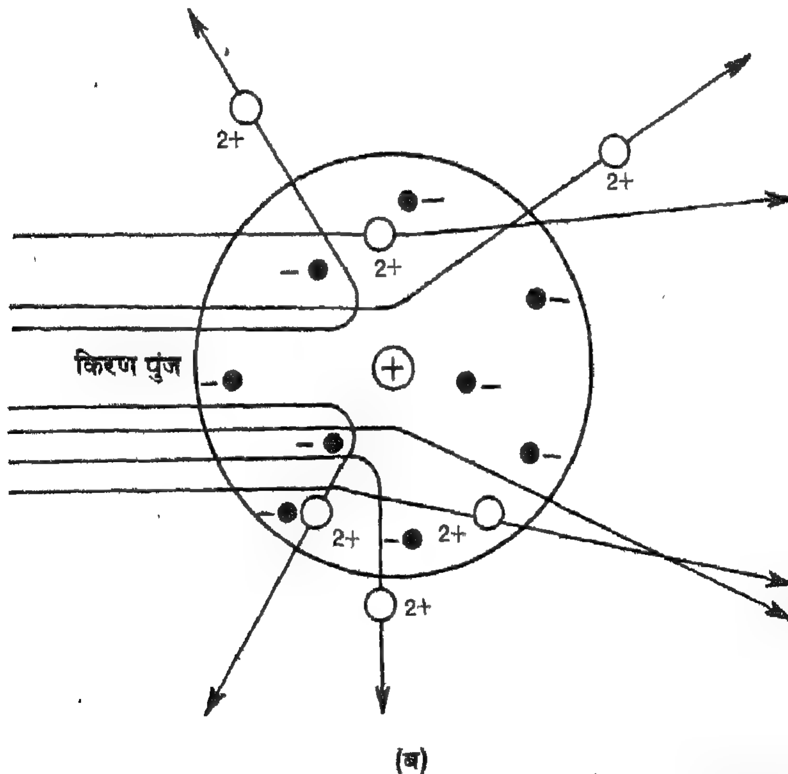
नाभिक पर धन आवेश धनात्मक आवेश वाले कणो अथवा प्रोटान के कारण होता है। प्रोटान का आवेश परिमाण में इलेक्ट्रान के आवेश के तुल्य परंतु विपरीत चिन्ह का होता है। इसका अर्थ हुआ कि नाभिक की परमाणु संख्या इसमे उपस्थित प्रोटानों की संख्या के बराबर है। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन, सोडियम तथा यूरेनियम के परमाणुओं के नाभिको में क्रमश: 1, 11 तथा 92 प्रोटान होते हैं। नाभिक का आवेश केवल प्रोटानों के कारण होता है परन्तु इसका (नाभिक का) द्रव्यमान केवल प्रोटानों के कारण नहीं होता। यह

---

* परमाणु आमाप, नाभिकीय आमाप से लगभग एक लाख (अर्थात 10^5) गुना बडा है। आमापो के इस अन्तर को समझने के लिए यदि हम क्रिकेट के गेंद को नाभिक मानें तो परमाणु 5 किलोमीटर त्रिज्या का गोला होगा। परमाणु में अधिकांशत: रिक्त स्थान होता है।

इसलिए है क्योंकि नाभिकों में एक अन्य कण भी होता है जिसे न्यूट्रान कहते हैं, जिसमें कोई आवेश नहीं होता तथा जिसका द्रव्यमान प्रोटान के द्रव्यमान के लगभग बराबर होता है। न्यूट्रान को 1932 में चैडविक ने खोजा। नाभिक में प्रोटानों तथा न्यूट्रानों की कुल संख्या द्रव्यमान संख्या (A) से प्रदर्शित की जाती है तथा यह नाभिकीय द्रव्यमान को निर्धारित करती है। उदाहरणार्थ हाइड्रोजन,सोडियम तथा यूरेनियम नाभिकों के A का मान क्रमशः 1, 2, 3 तथा 238 हैं। A तथा Z की परिभाषा से यह स्पष्ट है कि नाभिक में न्यूट्रानों की संख्या को (A – Z) से दर्शाया जा सकता है। अब चूंकि इलेक्ट्रान का द्रव्यमान प्रोटान तथा न्यूट्रान के द्रव्यमान की तुलना में उपेक्षणीय है, अतः परमाणु का द्रव्यमान लगभग नाभिकीय द्रव्यमान के बराबर होता है।

कई तत्वों के परमाणुओं के नाभिकों में प्रोटानों की संख्या समान होती है। परंतु न्यूट्रानों की संख्या भिन्न होती है। ऐसे परमाणु जिनमें Z के मान तो समान होते हैं, परंतु द्रव्यमान संख्या, A भिन्न-भिन्न होती



(ब)

चित्र 4.10 (ब) : रदरफोर्ड के आधार पर प्रकीर्णन प्रयोग का परिणाम। यह प्रयोग माडल की पुष्टि करता है।

हैं, इन्हें उस तत्व के समस्थानिक (Isotopes) कहते हैं। द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमापी यंत्र द्वारा e/m को माप कर, कई समस्थानिकों की खोज की गई। उदाहरणार्थ हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक होते हैं। पहला जिसमें $Z = 1$, $A = 1$ (अर्थात् केवल एक प्रोटान), दूसरा जिसमें $Z = 1$, $A = 2$ (अर्थात् प्रोटान तथा एक न्यूट्रान) तथा तीसरा समस्थानिक जिसमे $Z = 1$, $A = 3$ (अर्थात एक प्रोटान तथा दो न्यूट्रान)। हाइड्रोजन शब्द पहले समस्थानिक के लिए प्रयुक्त होता है, जबकि ड्यूटीरियम (प्रतीक D) तथा ट्राइटियम प्रतीक (T) क्रमश दूसरे तथा तीसरे प्रकार के समस्थानिकों को दर्शाते हैं। दूसरे तत्त्वों के समस्थानिकों के विशेष नाम नहीं हैं उन्हे तत्व के प्रतीक पर A का मान देकर दर्शाया जाता है। जैसे, ^{235}U, ^{238}U, ^{239}U यूरेनियम के समस्थानिक हैं।

परमाणु का रदरफोर्ड माडल α कणों के प्रकीर्णन के परिणामों का स्पष्टीकरण तो दे सका परंतु स्वीकृति पाने से पूर्व उसे कई अन्य प्रयोगों के परिणामों का स्पष्टीकरण देना था। इसका वर्णन अगले खंड में किया जाएगा।

4.2 परमाणुओं की इलेक्ट्रानिक संरचना (Electronic structure of Atoms)

परमाणु का रासायनिक व्यवहार मुख्यतः इसकी इलेक्ट्रानिक संरचना से नियंत्रित होता है। इलेक्ट्रानिक संरचना का अर्थ है (i) इलेक्ट्रानों की संख्या (ii) इन इलेक्ट्रानों का नाभिक के गिर्द वितरण (iii) इन वितरणों की आपेक्षिक ऊर्जा। हमने देखा है कि इलेक्ट्रानों की संख्या तत्वों की परमाणु संख्या से निर्धारित होती है। उपरोक्त (ii) तथा (iii) प्रकरणों को भली भांति समझने के लिए हाइड्रोजन के परमाणु का अध्ययन किया जाता है जो सबसे सरल परमाणु है। हाइड्रोजन के परमाणु में केवल एक इलेक्ट्रान होते हैं। इसके परमाणु द्वारा प्रकाश के उत्सर्जन-स्पेक्ट्रम के अध्ययन से इसकी इलेक्ट्रानिक संरचना का मुख्य सुराग मिला। उत्सर्जन स्पेक्ट्रम को समझने के लिए हम संक्षेप में प्रकाश की प्रकृति की जाँच करेंगे।

4.2.1 प्रकाश तथा विद्युत चुंबकीय तरंगों की प्रकृति (Nature of Light and Electromagnetic waves)

न्यूट्रान द्वारा प्रतिमादित विचारधारा के अनुसार प्रकाश को कणों की धारा माना गया जिनको अधिक प्रचलन के रूप में प्रकाश कण के नाम से जाना जाता है। जहां पर इस विचार ने प्रकाश के परावर्तन तथा अपवर्तन के प्रयोगात्मक नियमों को स्पष्ट किया, वहीं यह व्यतिकरण (Intereference) तथा विवर्तन (Diffraction) की परिघटनाओं का कारण बताने में असफल था। इसलिए कणिका सिद्धांत को छोड़ दिया गया तथा तरंग सिद्धांत को अपनाया गया जिसके अनुसार प्रकाश को तरंग गति के रूप में माना गया। अब, जैसे हम जानते है कि तरंगें, तरंग-दैर्ध्य, (λ) आवृत्ति (ν) तथा संचरण की गति (c) से अभिलक्षित होती हैं, जो निम्न समीकरण से संबंधित हैं,

$$\lambda \nu = c$$

इस प्रकार प्रकाश की गति निश्चित की गई तथा यह निर्वात में स्थिर पाई गई। इसका मान 3.00×10^8 मीटर/सेकण्ड है। विभिन्न रंगों जैसे नीला, लाल, हरा आदि की तरंग दैर्ध्य अथवा आवृत्ति भिन्न होती है। पिछली शताब्दी के अंत में यह ज्ञात हो गया था कि प्रकाश की तरंगे प्रकृति में विद्युत-चुंबकीय

हैं [वे दिकस्थान (space) में विद्युत तथा चुंबकीय क्षेत्र की दोलन की स्थिति मे होते हैं]। अर्थात् प्रकाश भी विद्युत-चुंबकीय विकिरण है। विभिन्न प्रकार के विद्युत-चुबकीय विकिरण जिनके कई प्रकार के तरग दैर्ध्य (अथवा आवृत्ति) होते है, अब ज्ञात है। ये ही विद्युत-चुबकीय स्पेक्ट्रम बनाते हैं।

स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्र भिन्न-भिन्न नामों से जाने जाते है। कुछ उदाहरण हैं : रेडियो आवृत्ति क्षेत्र-लगभग 10^6 H_z* जो प्रसारण में काम आता है, सूक्ष्मतरंगी क्षेत्र ($10^{10}H_z$ के आस पास), यह रडार के लिए प्रयुक्त होता है; अवरक्त (Infra) क्षेत्र ($10^{13}H_z$के आस पास) जो उष्मा विकिरण है, तथा पराबैगनी ($10^{16}H_z$ के आस पास) जो सूर्य के विकिरण का एक घटक है। दृश्य स्पेक्ट्रा के एक छोटे अंश को साधारण प्रकाश कहते हैं। केवल इसी एक भाग को हमारी आँखें पहचान सकती है। अदृश्य विद्युत-चुंबकीय विकिरण की पहचान के लिये विशेष यंत्र आवश्यक हैं।

उदाहरण 4.1

आकाशवाणी दिल्ली का विविध भारती स्टेशन 1,368 kH_z (किलो हर्ट्ज) आवृत्ति पर प्रसारण करता है। प्रेषी (transmitter) द्वारा प्रेषित विद्युत-चुंबकीय विकिरण के तरंग दैर्ध्य की गणना कीजिए।

हल

तरंग-दैर्ध्य, λ, c/ν के बराबर है जिसमे c प्रकाश की गति है (निर्वात मे विद्युत-चुबंकीय विकिरण की गति, प्रकाश गति के तुल्य होता है) तथा ν आवृत्ति है। इन मानों को प्रतिस्थापित करके हम निम्न सबंध पाते हैं।

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,368 \times kH_z} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,368 \times 10^3 \text{ s}^{-1}} = 219.3 \text{ m}$$

उदाहरण 4.2

दृश्य स्पेक्ट्रम के तरंग-दैर्ध्य λ का परिसर बैगनी (400 nm) से लाल (750 nm) तक है। तरंग-दैर्ध्य की आवृत्ति (H_z) में बताएं [nm, नैनोमीटर का संक्षेप रूप, 10^{-9}m के बराबर है।]

हल

$$\text{बैगनी प्रकाश की आवृत्ति} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.50 \times 10^{14} H_z$$

$$\text{लाल प्रकाश की आवृत्ति} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{750 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.00 \times 10^{14} H_z$$

---

*H_z (हर्टज) के लिए है, 1 H_z = 1 चक्कर प्रति सैकड (cps)

प्रकाश ऊर्जा का ही एक रूप है। यह हमारे लिए स्पष्ट है क्योंकि हम सूर्य के प्रकाश की गर्मी से ग्रीष्म ॠतु मे तो बचना चाहते है परंतु शीत ॠतु मे उसका स्वागत करते है। प्रकाश मे कितनी ऊर्जा होती है ? इस प्रश्न का उत्तर इस शताब्दी के पूर्व में अलबर्ट आइंस्टीन ने दिया जिसने मैक्स प्लैक के कार्य को अपने विचारों का आधार बनाया। उन्होंने दिखाया कि प्रकाश ऊर्जा के पैकेटो में होती है जिन्हे फोटॉन कहते है। फोटॉन की ऊर्जा प्रकाश तरग की आवृत्ति ν से $E = h\nu$ समीकरण द्वारा संबंधित है यहां h एक सार्वत्रिक स्थिरांक (Univeral Constant) है जिसे प्लैक स्थिरांक कहते हैं। इसका मान 6.63×10^{-34} जूल सेकंड अथवा 3.99×10^{-10} Js mol^{-1} होता है। यह संबंध प्रयोगो द्वारा निर्धारित किया गया तथा यह सब प्रकार के विद्युत चुंबकीय विकिरणों मे लागू होता है। यह दिखाता है कि आवृत्ति (ν) जितनी अधिक होगी (अथवा जितनी कम तरग-दैर्ध्य होगी) फोटॉन उतनी ही अधिक ऊर्जा वाले होगे। फोटॉन परिकल्पना द्वारा हम कह सकते है कि प्रकाश का कणिका का गुण होता है। प्रकाश का विर्वतन* यह स्पष्ट करता है कि प्रकाश में तरग का भी गुण होता है। इस प्रकार प्रयोगात्मक तथ्यों के आधार पर यह कहा जा सकता है कि प्रकाश दोहरे गुण (अर्थात् कण तथा तरग) वाला होता है।

4.2.2 परमाणु स्पेक्ट्रा (Atomic Spectra)

जब किसी गैस के नमूने को गर्म किया जाता है, तो गैस के परमाणुओ तथा अणुओ मे से निश्चित आवृत्ति के विद्युत-चुंबकीय विकिरण निकलते है। निश्चित आवृत्ति के इस समुच्चय को परमाणु अथवा अणु विशेष का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम (Emission spectrum) कहते हैं। परमाणुओ तथा अणुओ द्वारा अवशोषित अभिलक्षणिक विकिरण की आवृत्ति उनके अवशोषण स्पेक्ट्रा (Absorption spectra) बनाते है। अब हम परमाणु स्पेक्ट्रा के कुछ गुणों का संक्षिप्त वर्णन करेंगे।

उत्सर्जन स्पेक्ट्रा का अध्ययन सन् 1860 के आसपास बुनसन तथा किरचाफ ने प्रारम्भ किया। उत्सर्जित विकिरण की तरंग-दैर्ध्य का विश्लेषण करने वाले यंत्र को स्पेक्ट्रोस्कोप (Spectroscope) कहते है। चूंकि विभिन्न तत्वों के परमाणुओ से तरंग दैर्ध्य के अभिलक्षणिक समुच्चय मिलते हैं, अत: उत्सर्जन स्पेक्ट्रा किसी द्रव्य में उपस्थित तत्वो को रासायनिक विश्लेषण द्वारा पहचानने तथा आकलित करने में काम आता है। रूबीडियम तथा सीज़ियम तत्वों को इसी प्रकार खोजा गया। अन्य क्षार धातु जैसे लीथियम, सोडियम तथा पोटैशियम गुणात्मक विश्लेषण में लौ परीक्षण (flame test) द्वारा पहचाने जाते हैं। घर में एक साधारण प्रयोग ताँबे के बर्तन को गैस की लौ पर गर्म करके किया जा सकता है। एक सुंदर हरी ज्वाला, जो तांबे के यौगिको की विशेषता है, देखी जा सकती है।

परमाणु स्पेक्ट्रा का सबसे विशिष्ट गुण है कि निकलने वाला (अथवा अवशोषित होने वाला) विकिरण तीव्र तथा विविक्त तरंग-दैर्ध्य वाला होता है। इसलिये ये स्पेक्ट्रा रेखित स्पेक्ट्रा कहलाते हैं। हाइड्रोजन परमाणु (जिसमें केवल एक इलेक्ट्रान होता है) सबसे सरल प्रतिरूप देता है। बामर ने सन् 1885 में दिखाया

* तरंगों का एक गुण है विवर्तन जिसमे तरंगें रुकावट (उदाहरणार्थ एक छोटा छेद) आने पर तरंग दैर्ध्य के आमाप के अनुसार फैल जाती हैं। आप विवर्तन को समझने के लिए विद्युत बल्ब के प्रकाश को बारीक कपड़े में से देखें यह विवर्तन के कारण अस्पष्ट दिखाई देगा। एक्स-र विवर्तन रवों के संरचना के अध्ययन का एक महत्त्वपूर्ण तकनीक (technique) है।

कि यदि स्पेक्ट्रा के रेखाओ को तरंग-दैर्घ्य के प्रतिलोम (λ^{-1} or $\bar{\nu}$) के पदों मे बताया जाय, तो हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रा की दृश्य रेखा निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है।

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \nu^{-} (cm^{-1}) = 109,677 \quad \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

जिसमें n एक पूर्णांक है जिसका मान 3 अथवा इससे बडा होता है (अर्थात् n = 3, 4, 5,..)

उदाहरण 4.3

जब n = 3 हो, तो बामर सूत्र द्वारा तरंग-दैर्घ्य की गणना करे।

हल

$$\bar{\nu} (cm^{-1}) = 109,677 \ h \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) h = 109,677 \left(\frac{5}{36}\right)$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{36}{5 \times 109,677} = 656 \text{ nm}$$

प्रकाश विद्युत प्रभाव



यदि प्रकाश की आवृत्ति (Frequency) एक निश्चित न्यून मान, जो कि धातुओं का अभिलक्षणिक मान (Characteristic Value) कहलाता है, से अधिक हो तो धातु को प्रकाश में रखने पर उसकी सतह से इलेक्ट्रानो का उत्सर्जन होता है। यह अपघटना प्रकाश विद्युत प्रभाव मे जानी जाती है। इस प्रभाव का एक साधारण उदाहरण पोटैशियम धातु से इलेक्ट्रानों का उत्सर्जन (Emission) है। यह देखा गया है बैंगनी प्रकाश इलेक्ट्रानो के उत्सर्जन के योग्य होता है लेकिन लाल प्रकाश (जिसकी आवृत्ति कम होती है) कोई प्रभाव नहीं देता है।

प्रकाश विद्युत-प्रभाव के आवृत्ति पर निर्भरता की व्याख्या एल्बर्ट आईस्टीन द्वारा 1905 में की गई जिनको इस कार्य के लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित भी किया गया।आईन्स्टीन

का तर्क था कि प्रकाश का तरंग माडल इस तथ्य की व्याख्या नहीं कर सकता है। परंतु यदि प्रकाश को कणों (जो अब फोटान के नाम से जाने जाते हैं) का बना हुआ मान लें जैसा कि एक फोटान की ऊर्जा (E), आवृत्ति (ν), से समीकरण $E = h\nu$ द्वारा संबंधित होता है, तो प्रकाश विद्युत-प्रभाव को समझना आसान हो जाता है। आईस्टीन की यह कल्पना थी कि धातु से एक इलेक्ट्रॉन तभी उत्सर्जित होता है जब उसका संघट्ट केवल एक फोटान से होता है। यह तभी होता है जब फोटान के पास धातु के आकर्षण बल से इलेक्ट्रान को स्वतंत्र करने के लिए पर्याप्त ऊर्जा अवश्य हो। यदि फोटान के पास अपर्याप्त ऊर्जा है तब यह स्पष्ट है कि यह किसी इलेक्ट्रान को स्वतंत्र नहीं करा सकता और तब फोटान की कितनी संख्या धातु से संघट्ट करती है, महत्त्व का विषय नहीं रह जाता है। पोटेशियम धातु के साथ किए गये प्रयोग की जैसा कि ऊपर बताया गया है, निम्न प्रकार व्याख्या कर सकते है। लाल प्रकाश के फोटान के पास पोटेशियम से इलेक्ट्रान को स्वतन्त्र कराने के लिए पर्याप्त ऊर्जा नहीं होती है। जबकि बैंगनी प्रकाश के फोटान के पास अधिक ऊर्जा होती है क्योंकि इसकी आवृत्ति अधिक होती है और इसलिए वह धातुओं से इलेक्ट्रान को विस्थापित कर सकता है। जब फोटान धातु से टकराता है, तो उसकी ऊर्जा (hν) इलेक्ट्रान के द्वारा अवशोषित हो जाती है जिसके कारण फोटान लुप्त(Disappear) हो जाता है। फोटान ऊर्जा का एक हिस्सा उस इलेक्ट्रान को स्वतंत्र कराने में खर्च होता है और अधिक भाग स्वतन्त्र इलेक्ट्रान की गतिज ऊर्जा बढ़ाने में काम आता है। इस तरह समीकरण के रूप में निम्न परिणाम मिलता है।

$$h\nu = W + K.E.$$

जहां hν फोटान की ऊर्जा है W धातु में इलेक्ट्रानों पर आकर्षण बल के विरोध में आवश्यक ऊर्जा और K.E. स्वतंत्र इलेक्ट्रान की गतिज ऊर्जा है। इस समीकरण का अनुप्रयोग उदाहरण 4.4 में दिया गया है।

उदाहरण 4.4 :

जब सोडियम के सतह पर 300 nm तरंग दैर्ध्य का विद्युत चुंबकीय विकिरण प्रवाहित होता है तो इलेक्ट्रान जिनकी गतिज ऊर्जा 1.68×10^5 जूल प्रति मोल है, उत्सर्जित होते हैं, तो सोडियम से एक इलेक्ट्रान निकालने के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा क्या है ? वह अधिकतम तरंग दैर्ध्य क्या है जिसका प्रकाश इलेक्ट्रान को उत्सर्जित करेगा।

हल ;

300 nm के फोटान की ऊर्जा निम्नलिखित समीकरण के द्वारा दी जाती है।

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{Js})\ (3.00\times10^{8}\ \text{ms}^{-1})}{300 \times 10^{-9}\ \text{m}}$$

$= 6.63 \times 10^{-19} J$

एक मोल फोटान की ऊर्जा $= 6.63 \times 10^{-19} J \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$

$= 3.99 \times 10^{5} J mol^{-1}$

सोडियम से एक मोल इलेक्ट्रान को स्वतंत्र कराने के लिए आवश्यक

न्यूनतम ऊर्जा $= (3.99 - 1.68) \times 10^{5} J mol^{-1}$

$= 2.31 \times 10^{5} J mol^{-1}$

एक इलेक्ट्रान के लिए न्यूनतम ऊर्जा $= \frac{2.31 \times 10^{5} J}{6.022 \times 10^{23} \text{ इलेक्ट्रान}}$

$= 3.84 \times 10^{-19}$ J/इलेक्ट्रान

यह 518 nm तरंग दैर्ध्य (अर्थात हरे प्रकाश) के संगत होता है।

इसके तुरंत पश्चात, रिडबर्ग ने निम्न समीकरण दिया, जो अधिक व्यापक रूप में उपयुक्त हो सकता है,

$$\bar{\nu} \ (cm^{-1} \text{ में}) = 109,677 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

जहां n_1 तथा n_2 ऐसे पूर्णांक हैं कि यदि $n_1 > n_2$ तो यह स्थिति हाइड्रोजन परमाणु के सभी प्रेक्षित स्पेक्ट्रम के रेखाओं को पुनः उत्पन्न कर सकता है। (बामर का सूत्र केवल दृश्य क्षेत्र की स्पेक्ट्रम रेखाएं देता है)। स्थिरांक 109, 677 जो लम्बाई के व्युत्क्रम की विमा तथा हाइड्रोजन परमाणु का अभिलक्षणिक है, को रिडबर्ग स्थिरांक कहते हैं।

परमाणु स्पेक्ट्रम तथा रदरफोर्ड माडल(Atomic Spectrum and the Rutherford Model) : जैसे पहले बताया गया है, रदरफोर्ड ने प्रकीर्णन प्रयोगों के आधार पर स्थापित किया कि परमाणु मे भारी धनात्मक आवेश युक्त नाभिक होता है जिसके बाहर हल्के ऋणात्मक आवेश वाले इलेक्ट्रान घूमते रहते हैं। परमाणु का यह माडल छोटे पैमाने पर सौर परिवार की भांति है जिसमें नाभिक सूर्य की भांति है तथा इलेक्ट्रान हल्के ग्रहों की भांति हैं। इसके अतिरिक्त कूलॉम बल ($q_1 q_2/r^2$ जहां q_1 तथा q_2 आवेश हैं तथा r आवेशों के बीच की दूरी है) इलेक्ट्रान तथा नाभिक के बीच गुरुत्वीय बल ($- Gm_1 m_2/r^2$) के समान है, जो ग्रह तथा सूर्य के बीच होता है। जब न्यूटन के सिद्धांत को सौर परिवार के परिपेक्ष्य में देखा गया तो इससे पता लगा कि ग्रह सूर्य के गिर्द स्पष्ट कक्षाओं मे घूमते हैं जो सदा निश्चित रहतीं है। इस सिद्धांत द्वारा ग्रह की कक्षा की सही-सही गणना की जा सकती थी तथा ये प्रयोगात्मक मापनों से भी अच्छी तरह से सिद्ध होतें हैं। सौर तन्त्र तथा नाभिकीय माडल के बीच समानता बताती है कि इलेक्ट्रान को नाभिक के चारों ओर निश्चित स्पष्ट कक्षाओं में

चक्कर करना चाहिए। परंतु इसमें एक कठिनाई है। कक्षा में घूमने वाले पिंड में त्वरण (acceleration) उत्पन्न होता है। (यदि एक पिंड स्थिर गति से कक्षा में घूमता है तो भी उसमें दिशा बदलने के कारण त्वरण उत्पन्न होगा) अत: इलेक्ट्रान एक ग्रह की भांति कक्षा में गति करते हुए त्वरित होगा। मैक्सवेल के विद्युत-चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार आवेशित कण त्वरित होने पर विद्युत-चुंबकीय विकिरण देते हैं। (यह लक्षण ग्रहों में नहीं होता क्योंकि वे आवेश रहित होते हैं।) इसलिये इलेक्ट्रान कक्षा में गति करते हुए विकिरण देगा, विकिरण में निकलने वाली ऊर्जा इलेक्ट्रान की गति के कारण होती है। अत: कक्षा लगातार सिकुड़ती जाएगी। गणनाओं के आधार पर यह मालूम होता है कि इलेक्ट्रान को नाभिक में पहुंचने में 10^{-8} सेकण्ड चाहिए। इस प्रकार यदि इलेक्ट्रान की गति को न्यूटन के गति के नियमो तथा विद्युत-चुंबकीय सिद्धांत के आधार पर वर्णित किया जाए तो रदरफोर्ड माडल परमाणु के स्थायित्व की व्याख्या नहीं कर सकता है। क्योंकि यह सिद्धान्त यह भी बताता है कि किसी आवेश के विकिरण की आवृत्ति घूर्णन की आवृत्ति के बराबर होती है अर्थात् जैसे-जैसे इलेक्ट्रान की कक्षा लगातार बदलती रहती है, परिक्रमण की आवृत्ति भी उसी प्रकार बदलती जाती है। इसलिये परमाणु स्पेक्ट्रा विविक्त (discrete) होने की अपेक्षा लगातार (continuous) होने चाहिए। यह प्रेक्षित तथ्यों से मेल नही खाता। समस्या का निष्कर्ष निम्न प्रकार संक्षेपित किया जा सकता है। प्रकीर्णन प्रयोग के लिए नाभिकीय परमाणु की आवश्यकता है, परंतु यदि इलेक्ट्रान की गति की गणना न्यूटन के नियमो द्वारा की जाय तो रदरफोर्ड के परमाणु मे न तो स्थायित्व होगा तथा न ही वह रेखा स्पेक्ट्रा देगा। स्पष्टत: इस समस्या को सुलझाने के लिए कुछ नए प्रयोगों की आवश्यता थी। चूंकि हाइड्रोजन के परमाणु में केवल एक इलेक्ट्रान रहता है, तथा यह सबसे सरल परमाणु है अत. यह स्वाभाविक था कि इस समस्या को पहले हाइड्रोजन के परिपेक्ष्य में सुलझाया जाए।

4.2.3 हाइड्रोजन परमाणु का बोर-माडल (Bohr's Model of Hydrogen Atom)

विख्यात डैनिश भौतिक विज्ञानी नील बोर ने 1913 में हाइड्रोजन के परमाणु की संरचना को स्पष्ट करने का प्रथम प्रयास किया। बोर ने दो नए विचार प्रस्तुत किए। पहला यह कि परमाणु में इलेक्ट्रान से कोई विकिरण नहीं निकलती तथा इसकी ऊर्जा स्थिर रहती है। स्थिर शब्द का अर्थ यह नहीं कि इलेक्ट्रान स्थिर है, परंतु केवल यह कि इलेक्ट्रान की ऊर्जा का मान स्थाई है, अर्थात् यह समय के साथ नहीं बदलता। ऐसा विचार इसलिए रखा गया क्योंकि यह परमाणुओं के स्थायित्व के लिए ज्ञात तथ्यों के अनुसार है।

विभिन्न स्थायी अवस्थाओं की ऊर्जा भिन्न-भिन्न होती है। कुछ विशेष परिस्थितियों में, एक इलेक्ट्रान उच्च ऊर्जा अवस्था से कम ऊर्जा-अवस्था में स्थानांतरण करता है। ऊर्जा का यह अंतर तब विकिरण के रूप मे निकलता है। ऊर्जा के अंतर तथा विकिरण की आवृत्ति को संबंधित करने के लिए बोर नियम का निम्न रूप प्राप्त है,

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

जिसमे E_2 उच्च अवस्था की ऊर्जा, E_1 निम्न अवस्था की ऊजा, ν विकिरण की आवृत्ति तथा h प्लैक स्थिरॉक है। पहले बताए गए हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम के दो अभिलक्षणो से बोर ने ऐसा विचार किया। यदि E_2 तथा E_1 के केवल कुछ विशेष मान हों, तो ν के भी विशेष मान ही होंगे न कि सभी। आगे, यदि

ऊर्जा परमाणु की अभिलक्षणिक है तो निकलने वाली आवृत्ति भी ऐसी ही होगी।

बोर के माडल से हाइड्रोजन परमाणु की विभिन्न स्थायी अवस्थाओं की गणना की जा सकती है। प्रत्येक स्थायी अवस्था की ऊर्जा En जिसे ऊर्जा स्तर भी कहते हैं, निम्न संबंध से व्यक्त की जाती है,

$$En = \frac{-1312}{n^2} \text{ kJ mol}^{-1}$$

जिसमें n ऊर्जा स्तर की क्वाटम संख्या है तथा इसका मान 1, 2, 3 ... हो सकता है। अत: n के प्रत्येक मान के लिये इलेक्ट्रान का संभव ऊर्जा स्तर मिलता है तथा इसकी ऊर्जा उपरोक्त समीकरण से दी जाती है। चूंकि n का सबसे कम अनुमेय मान एक है, अत: सबसे कम ऊर्जा स्तर-जिसे मूल अवस्था कहते हैं, का मान $-1312 \text{ kJ mol}^{-1}$ होगा। ऋणात्मक चिन्ह इसलिए आया है क्योकि जब हाइड्रोजन परमाणु आयनित होता है (अथात् इलेक्ट्रान नाभिक से बहुत दूर हो जाता है), तो उस स्थिति में ऊर्जा स्तर शून्य माना जाता है। दूसरे शब्दों में इसके आयनित परमाणु की अपेक्षा, हाइड्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रान में कम ऊर्जा रहती है, अर्थात परमाणु अधिक स्थायी होता है। यदि हम हाइड्रोजन परमाणु को आयनित करना चाहें तो हमे $+ 1312 \text{ kJ mol}^{-1}$ ऊर्जा देनी पड़ेगी। इसलिए हाइड्रोजन परमाणु की आयनन ऊर्जा $+ 1312 \text{ kJ mol}^{-1}$ होती है।

बोर द्वारा दिया गया ऊर्जा स्तर सूत्र परिशुद्दता पूर्वक हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रा को समझा सकता है। बोर-सूत्र का प्रयोग करते हुए उदाहरण 4.5 मे इसे प्रदर्शित किया गया है।

उदाहरण 4.5

जब हाइड्रोजन के परमाणु मे एक इलेक्ट्रान ऊर्जा स्तर $n = 3$ से $n = 2$ में स्थानांतरित होता है तो निकलने वाली विकिरण की तरंग-दैर्ध्य की गणना करें।

हल

$n = 2$ तथा $n = 3$ के लिए ऊर्जा स्तर निम्न हैं,

$$E_2 = -\frac{1312}{4} \text{ kJ mol}^{-1}; E_3 = -\frac{1312}{9} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = E_{\text{प्रारंभिक}} \quad E_{\text{अंतिम}} = -1312 \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4}\right)$$

$$= 182.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

एक परमाणु द्वारा निकलने वाली ऊर्जा प्राप्त करने हेतु, एक मोल के लिए उपरोक्त प्राप्त ऊर्जा को अवागाद्रो संख्या से विभाजित किया जाता है, अर्थात,

$$\Delta E_{(\text{प्रति परमाणु})} = \frac{182.2}{6.02 \times 10^{23}} \text{ kJ atom}^{-1}$$

$$= 3.03 \times 10^{-19} \text{ kJ atom}^{-1}$$

यह ऊर्जा एक फोटान से मिलती है, इसलिए इस मान को एक फोटान की ऊर्जा कहते है। फोटान का तरंग-दैर्घ्य प्राप्त करने के लिए हम पूर्व ज्ञात संबंधों का प्रयोग करते हैं,

$$E = h\nu \text{ और } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{अथवा } \lambda = \frac{hc}{E}$$

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js तथा $c = 3.00 \times 10^{8}$ ms^{-1} प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$\lambda = \frac{(6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^{8})}{3.03 \times 10^{-19}}$$

$$\lambda = 6.56 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 656 \text{ n m}$$

(तरंग दैर्घ्य का यह मान पूर्व प्राप्त मान से सहमति व्यक्त करता है।)

इस विचार कि परमाणु में इलेक्ट्रान की ऊर्जा का कोई भी ऐच्छिक मान नहीं हो सकता अपितु केवल निश्चित अभिलक्षणिक मान ही होते हैं, के अभिव्यक्ति के लिए कहा जाता है कि इलेक्ट्रान-ऊर्जा क्वांटिकृत होती है। क्वांटिकरण का तात्पर्य है कि यह मात्रा लगातार परिवर्तित नहीं होती। हम इस बात को स्पष्ट करने के लिये दो साधारण उदाहरण लेंगे। कार के डायल पर लगा सूचक लगातार अथवा सतत घूमता है क्योंकि कार की गति का कोई भी मान हो सकता है। परंतु टैक्सी का किराया मीटर असत ढंग से परिवर्तित होता है क्योंकि किराए के मान 20 पैसे के गुणक ही हो सकते हैं। हम कह सकते हैं कि किराया क्वांटिकृत है, परंतु गति नहीं। परमाणुओं तथा अणुओं में ऊर्जा का क्वान्टीकरण स्थापित तथ्य है क्योंकि इसकी जाँच प्रयोगों द्वारा सीधे संभव है।

बोर का सिद्धांत हाइड्रोजन परमाणु के बारे में ठीक प्रकार से लागू किया जा सका, परंतु यह अधिक जटिल परमाणुओं के स्पेक्ट्रा के पूर्वानुमान करने में असफल था। यह स्पष्ट था कि यद्यपि बोर के विचारों से इस दिशा में काफी प्रगति हुई तथापि परमाणुओं की इलेक्ट्रानिक संरचना की समस्या को हल करने के लिए यह पर्याप्त नहीं थी।

4.2.4 परमाणुओं का क्वांटम-यांत्रिकी माडल (Quantum Mechanical Model of Atoms)

फ्रांस के भौतिक विज्ञानी, लूइस दे ब्राग्ली, ने 1924 में एक ठोस सुझाव दिया। उसने तर्क दिया कि चूंकि प्रकाश में दोहरा गुण पाया गया है, अर्थात् यह तरंग तथा कणों की भांति व्यवहार करता है, अत: यह संभव है कि इलेक्ट्रानों में भी दोहरा गुण हो। दे. ब्राग्ले ने अपने गणितीय सिद्धांत से स्पष्ट किया कि तरंग-दैर्घ्य (λ) संवेग (p) से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है,

$$\lambda = h/p$$

जिसमें h स्थिरांक है। दे ब्राग्ले का विचार शीघ्र ही प्रयोगों द्वारा इलेक्ट्रानपुंज के साथ विवर्तन प्रभाव का अध्ययन कर जांचा गया। इस तथ्य का इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी बनाने में प्रयोग किया जाता है, जो इलेक्ट्रानों की तरंग प्रकृति पर उसी प्रकार आधारित है जैसे साधारण माइक्रोस्कोप प्रकाश की तरंग प्रकृति पर। इलेक्ट्रान सूक्ष्मदर्शी आधुनिक वैज्ञानिक अनुसंधान में एक अति उपयोगी यंत्र है। क्योंकि इससे 1.5 करोड़ गुना आवर्धन प्राप्त होता है।

इलेक्ट्रान की तरंग-प्रकृति इसकी स्थिति को ठीक-ठीक निर्धारित करने से रोकती है। इस प्रश्न के विश्लेषण के लिए महान जर्मन भौतिक वैज्ञानिक, वरनर हाइजनवर्ग ने 1927 में अपना प्रसिद्ध अनिश्चितता-सिद्धांत (Uncertainity Principle) को प्रतिपादित किया। इस सिद्धांत के अनुसार एक पिंड का स्थान तथा संवेग एच्छिक परिशुद्धता से एक ही क्षण पर निर्धारित करना संभव नहीं है। अब बोर माडल की मुख्य त्रुटि स्पष्ट हो जानी चाहिए। निश्चित कक्षा को निर्दिष्ट करने में अनिश्चितता सिद्धांत भंग होता है। इलेक्ट्रान तरंग-प्रकृति तथा अनिश्चितता सिद्धांत को ध्यान में रखे बिना, परमाणु संरचना का ठीक प्रकार अध्ययन करना संभव नहीं है।

इलेक्ट्रानों का प्रायिकता चित्र (Probability Picture of Electrons) : जब कभी हम यह पाते हैं कि किसी परिस्थिति का यथार्थ तथा परिशुद्ध वर्णन संभव नहीं, तो हम अनुमानों के आधार पर परिस्थिति का वर्णन करने का प्रयास करते हैं। उदाहरणार्थ, एक टैस्ट मैच का परिणाम पहले से नहीं बताया जा सकता। हम निश्चित प्रकार नहीं कह सकते कि कौन सी टीम जीतेगी, अथवा मैच बराबर रहेगा। परंतु खिलाड़ियों के वर्तमान तथा पहले के खेल-प्रदर्शनों के आधार पर यह कहा जा सकता है कि किस टीम के जीतने की अधिक संभावना है। इसी प्रकार हम यह तो कह सकते हैं कि कल सवेरे सूर्य पूर्व में उदय होगा-मौसम की जानकारी हमें सूर्योदय का समय भी बताती है—फिर भी हम निश्चित रूप से यह नहीं कह सकते कि कल वर्षा होगी अथवा नहीं। अत: मौसम की रिपोर्ट केवल यह बताती है कि वर्षा की संभावना है अथवा नहीं। एक अन्य उदाहरण पर विचार करें। यदि एक सिक्के को उछाला जाए तो यह निश्चित भविष्यवाणी नहीं की जा सकती कि यदि हम सिक्के को सौ बार उछालें तो हम आशा करते हैं कि वह लगभग पचास बार सीधा तथा पचास बार उल्टा गिरेगा। दूसरे शब्दों में सिक्के के सीधे अथवा उल्टे गिरने की संभावना समान है। हम यह भी कह सकते हैं कि प्रत्येक घटना की संभावना 50% है। यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि इस बात का अर्थ यह कदापि नहीं कि सिक्के का सौ बार में 50 बार सीधा गिरना आवश्यक है। इसका तात्पर्य केवल यह है कि 50 बार सीधा गिरना अधिक संभव है पचहत्तर बार कम संभव तथा 100 बार और भी कम परंतु असंभव

नहीं। जिस स्थिति का सुनिश्चित वर्णन न दे सकें, उसकी संभावनाओं का अनुमान देना ही सबसे अच्छा वर्णन है।

अब हम हाइड्रोजन के परमाणु में इलेक्ट्रान की समस्या पर ध्यान दें। बोर के माडल में इलेक्ट्रान को कक्षाओं में चक्कर करते हुए माना गया। प्रत्येक कक्षा में इलेक्ट्रान की ऊर्जा का एक निश्चित मान था। इलेक्ट्रान की स्थिति का ऐसा सुनिश्चित वर्णन, जैसा कि कक्षा-माडल में माना गया है, असंभव है। अतः हमें संभावनाओं के वर्णन का सहारा लेना पड़ता है। जिसमें नाभिक के चारों ओर विभिन्न बिन्दुओं पर इलेक्ट्रान के पाने की आपेक्षिक संभावनाये दी गई हैं। रिक्त स्थान में इस प्रकार के प्रायिकता वितरण को कक्षक (orbital) कहते हैं। किसी कक्षक में अधिक संभावनाओं के क्षेत्र होते हैं जहां इलेक्ट्रान के मिलने की अधिक संभावना हैं, तथा कम संभावना के क्षेत्र हैं जहां इलेक्ट्रान के मिलने का अवसर कम है। विभिन्न प्रकार के कक्षकों के बारे मे हम कह सकते हैं कि औसतन, इलेक्ट्रान नाभिक से निकट अथवा दूर होगा अथवा यह एक विशेष दिशा में होगा, आदि। प्रत्येक कक्षक में इलेक्ट्रान की एक निश्चित ऊर्जा जेती है। यह ऊर्जा कम होगी यदि कक्षक नाभिक के निकट है। ऐसा इसलिये होता है क्योंकि जब इलेक्ट्रान नाभिक के निकट होता है तो यह उसकी ओर, और अधिक तीव्रता से आकर्षित होता है। एक कक्षक से दूसरे कक्षक तक ऊर्जा का परिवर्तन सतत नहीं, असतत है (अर्थात् ऊर्जा क्वांटिकृत है)।

कक्षक तथा क्वांटम संख्याएँ (Orbital and Quantum Numbers) : हाइड्रोजन के परमाणु में बहुत अधिक संख्या में इलेक्ट्रान कक्षक संभव है। गुणात्मक रूप से कक्षक अपने आमाप, आकार तथा अभिविन्यास के अनुसार विभेदित किए जाते हैं। छोटे आमाप के कक्षक का अर्थ है कि इलेक्ट्रान के नाभिक के पास मिलने की संभावना अधिक है। इसी प्रकार आकार तथा अभिविन्यास का अर्थ है कि इलेक्ट्रान के वितरण की संभावना किन्हीं निश्चित दिशाओं में अधिक है तथा कुछ अन्य में कम।

क्वांटम संख्याओं द्वारा कक्षक सही-सही अभिव्यक्त किए जाते हैं। प्रत्येक कक्षक तीन क्वांटम संख्याओं n, l तथा m द्वारा व्यक्त किया जाता है। पहला n मुख्य क्वांटम संख्या, कहलाता है तथा आमाप का अनुमान देता है। यदि n का मान अधिक हो तो यह बड़े आमाप का होगा। क्वांटम संख्या l कक्षक का आकार तथा m उसके विन्यास को बताता है। क्वांटम संख्या n, l तथा m के एच्छिक मान नहीं हो सकते। उनके केवल विशिष्ट मान ही हो सकते है जैसे नीचे दिखाया गया है।

$n = 1, 2, 3........$ (केवल धनात्मक पूर्णांक)
$l = 0, 1, 2, ... (n - 1)$ (शून्य तथा $n - l$ तक धनात्मक पूर्णांक)
$m = -l, \ -1 + 1, \ ..., \ 0, \ ...l \ -1, \ l,$ ($2l + 1$ मान) l

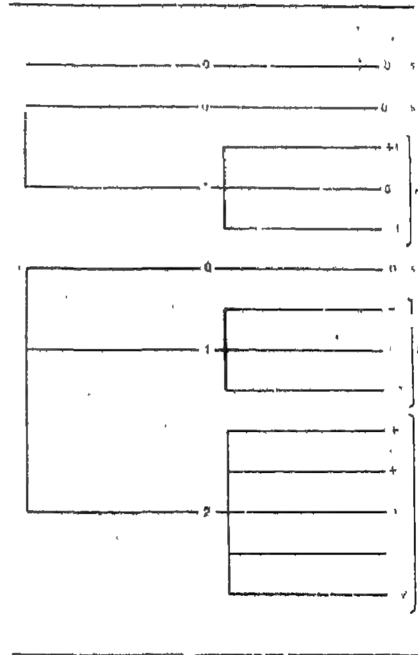
हम इन नियमों से अनुमत संयोजन (Permitted Computations) बना सकते हैं। उदाहरणार्थ $n = 1$ के लिये हम केवल $l = 0$ चुन सकते हैं। $n = 2$ के लिये हम $l = 0$ तथा 1 दो मान चुन सकते हैं तथा $n = 3$ के लिये l के मान होंगे 0, 1 अथवा 2 इत्यादि। यह दिखाया जा सकता है कि दिए हुए l के मान के लिये $2l + 1$ संभावनाएं हो सकती हैं। ये क्वांटम संख्याएं m से संबंधित होती हैं। l के किसी एक दिये हुए मान के लिए m का मान $+l$ से शून्य से होकर $-l$ तक परिवर्तित होता है जिससे $2l + 1$

संभावनाएं मिलती हैं जैसे पहले बताया जा चुका है। अत: हम पाते हैं कि यदि $l = 0$, तो $m = 0$ तथा यदि $l = 1$ तो $m = +1, 0, -1$। वे कक्षक जिनके l का मान 0, 1, 2 तथा 3 हैं उन्हें क्रमशः *s, p, d* तथा *f* कक्षक कहते हैं।

विभिन्न कक्षकों को हम निम्न प्रकार अभिव्यक्त करते हैं :

$n = 1, l = 0$: 1 s कक्षक (जिसमें पूर्वलग्न 1, n मान है)
$n = 2, l = 0$: 2 s कक्षक (जिसमें पूर्वलग्न 2, n का मान है)
$n = 2, l = 0$: 2 *p* कक्षक (जिसमें पूर्वलग्न 2, n का मान है)

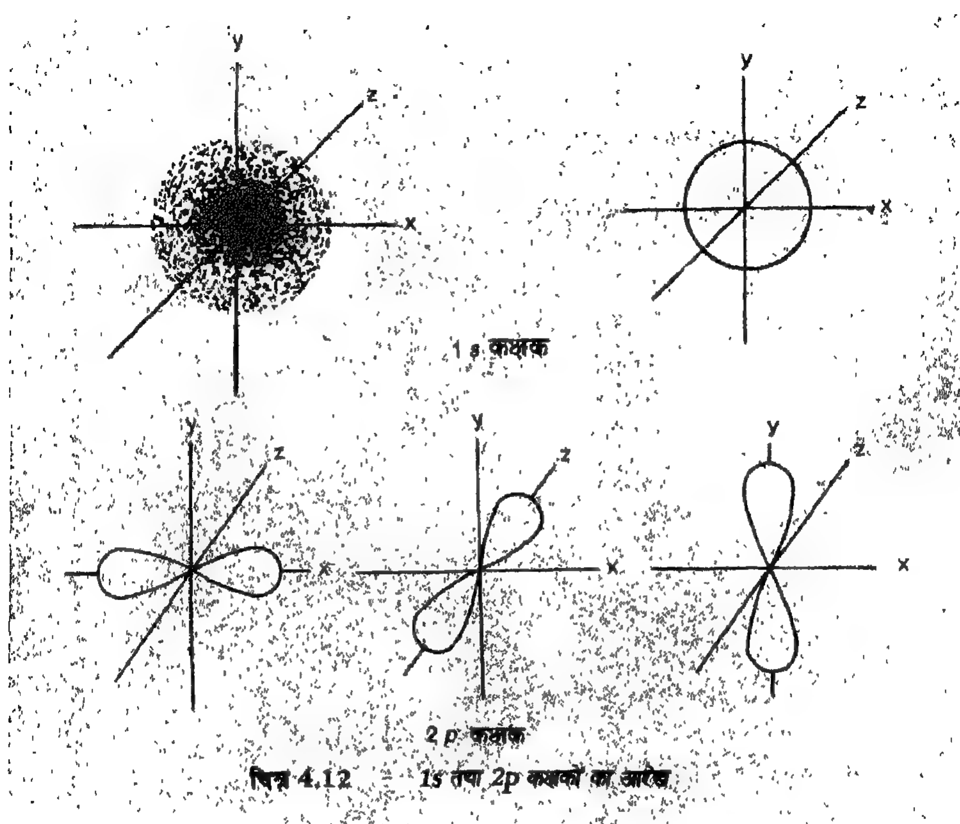
इन क्वांटम संख्याओं द्वारा परिभाषित विभिन्न ऊर्जा स्तर चित्र 4.11 में दिखाये गये हैं। कक्षक 2 p में m के तीन संभव मान (+1, 0, −1) होते हैं जिन्हें संख्यात्मक पादांक P_{+1}, P_0, P_{-1} से अथवा अक्षरात्मक पादांक P_x, P_y, P_z से अंकित किया जाता है। अत: 2 *p* कक्षक होते हैं जो कार्तीय अक्षों (Cartesian) के साथ होते हैं।



चित्र 4.11 : *n, l तथा m के सम्भव संयोजन*

इसी प्रकार यह दिखाया जा सकता है कि n = 3 के लिए नौ कक्षक होते हैं: एक *s* प्रकार का तीन *p* प्रकार के तथा पाँच *d* प्रकार के 2 *s* तथा 2 *p* कक्षकों का स्पेस में वितरण चित्र 4.12 में दिखाया गया है। हम देखते हैं कि *s* कक्षक गोलाकार है जबकि *p* कक्षक डम्बेल आकार के होते हैं। अर्थात् *s* कक्षक में इलेक्ट्रान-वितरण (नाभिक के गिर्द) सभी दिशाओं में सममित है परंतु *p* कक्षकों में वितरण अक्ष की दिशा में है। विभिन्न कक्षकों की ऊर्जा भिन्न भिन्न होती है तथा बढ़ती ऊर्जा के क्रम में उनका विन्यास चित्र 4.13 में दर्शाया गया है। इस चित्र में दी गई ऊर्जा स्तर आरेख उन सब परमाणुओं पर लागू होती है जिनमें एक से अधिक इलेक्ट्रान होते हैं अर्थात् यह हाइड्रोजन परमाणु* को छोडकर सभी परमाणुओं पर लागू होती है।*

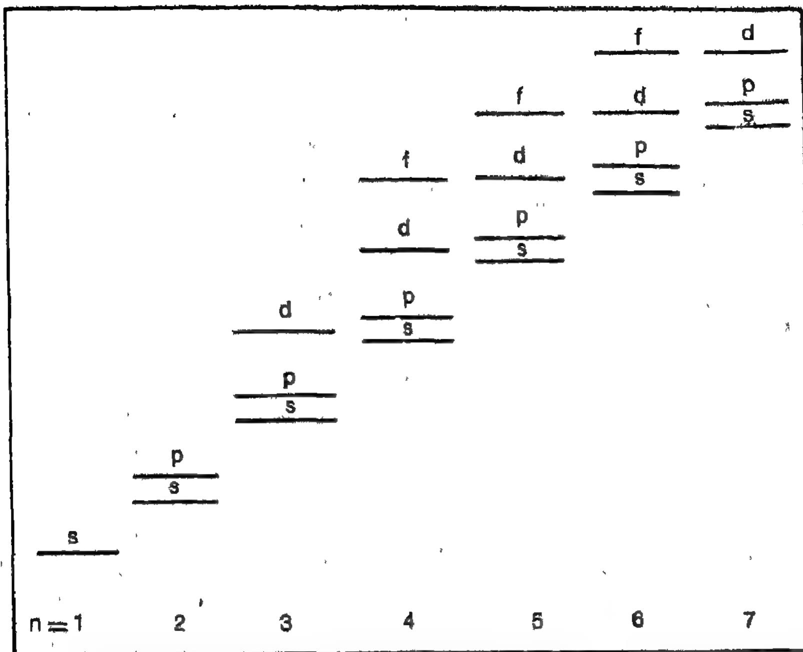
* हाइड्रोजन के परमाणु में समान मुख्य क्वांटम संख्या वाले सभी कक्षकों की ऊर्जा समान होती है। अत 2 *s* तथा 2 *p* की ऊर्जा समान हैं 3 *s*, 3 *p* तथा 3 d की ऊर्जा समान हैं तथा 4*s*, 4*p*, 4*d* तथा 4*f* की ऊर्जा समान है।



चित्र 4.12 1s तथा 2p कक्षकों का आरेख

कक्षक में त्रिविम वितरण के अतिरिक्त, इलेक्ट्रान का एक अन्य अभिलक्षण स्पिन (spin) है। ग्रहों से अनुरूपता के कारण बोर माडल में स्पिन के धारणा का समावेश किया गया। पृथ्वी सूर्य के चारों ओर कक्षा में घूमती है, परंतु इसके साथ ही यह अपने अक्ष के गिर्द भी स्पिन करती है। (कक्षा में गति वर्ष के समय को नियंत्रित करती है जबकि स्पिन दिन की अवधि को नियंत्रित करता है)। इसी प्रकार इलेक्ट्रान कक्षा में घूमते हुए स्पिन करता है। स्पिन भी क्वांटिकृत होता है तथा इसको अतिरिक्त क्वांटम संख्या से व्यक्त होता है जिसको स्पिन क्वांटम संख्याएं, s, कहते हैं। इसके केवल दो मान $+\frac{1}{2}$ तथा $-\frac{1}{2}$ होते है जिन्हें अक्ष पर लगभग दक्षिणावर्त (Clockwise) तथा वामावर्त (Anti Clockwise) घूर्णन माना जा सकता है।

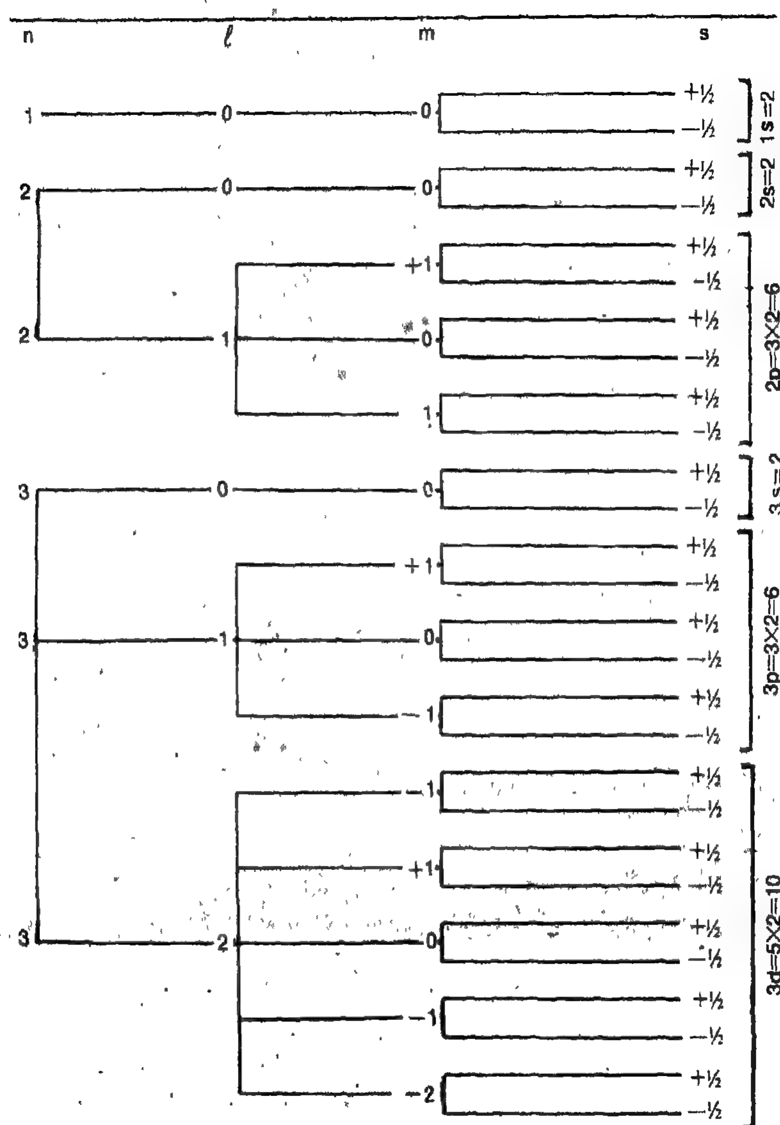
यद्यपि बाद में इलेक्ट्रान स्पिन के कक्षा चित्र को गलत बताया गया तथापि स्पिन क्वांटम संख्या का विचार सही है। अब हम इलेक्ट्रान स्पिन को अक्षीय घूर्णन के कारण नहीं मानते बल्कि इसे इलेक्ट्रान का नैज अभिलक्षण (Intrinsic characteristic) मानते हैं जो इसके चुंबकीय व्यवहार से संबंधित है (स्पिन क्वांटम संख्या के दो मानों को दो प्रतीकों ↑ तथा ↓ से अंकित किया जाता है जिन्हें क्रमश: ऊर्ध्वस्पिन तथा अधोस्पिन (up-spin and down-spin) कहते है।



चित्र 4.13 परमाणु में विभिन्न कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा। ऊर्ध्व अक्ष के साथ ऊर्जा में वृद्वि होती है। यह चित्र उदासीन परमाणु में कक्षकों के भरने का क्रम दर्शाता है, इलेक्ट्रान सर्वप्रथम निम्नतम ऊर्जा के कक्षक में प्रवेश करता है।

कक्षक को बताने वाली तीनों क्वांटम संख्याओं का प्रयोग इनमें इलेक्ट्रानों को भली भांति प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है। इसके अतिरिक्त इलेक्ट्रान की स्पिन क्वांटम संख्या भी होती है। अत: हम पाते हैं कि परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रान चार क्वांटम संख्याओं द्वारा निर्धारित तथा अभिव्यक्त किया जाता है। चार क्वांटम संख्याएँ इलेक्ट्रान के हस्ताक्षर की भांति कार्य करती हैं। जैसे किसी व्यक्ति के हस्ताक्षर अद्वितीय होते हैं, तथा उसकी पहचान करने में काम आते हैं, इसी प्रकार चार क्वांटम संख्याओं का समुच्चय अद्वितीय है तथा इलेक्ट्रान को अभिलक्षणित करने के काम आता है (चित्र 4.14)। तीन क्वांटम संख्याएं n, l, m हमे इसके त्रिविम वितरण (Spatial distribution) के बारे में तथा स्पिन क्वांटम संख्या हमें स्पिन अभिविन्यास के बारे में बताते हैं।

जिन कक्षकों की मुख्य क्वांटम संख्या n एक समान होती है उन्हें एक ही कोश के कक्षक कहते हैं। कोशों को साधारणत: बड़े अक्षरों से व्यक्त करते हैं जो K से आरंभ होते हैं। अत: $n = 1$ के संगत कोश को K कोश जबकि $n = 2$ तथा $n = 3$ के संगत कोशों को क्रमश: L तथा M कोश कहते हैं वे कक्षक जिनके n के



चित्र 4.14 *n, l, m* तथा *s* का अनुमेय (*Permissible*) संयोग। *s, p* तथा *d* उपकोशों में भरने वाले इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्या भी दाहिनी तरफ दिखाई गई है।

मान समान तथा l के मान भिन्न हो, उन्हें उपकोश (Sub shells) कहते हैं। उदाहरणार्थ L कोश में दो उपकोश होते हैं। ये $l = 0$ के लिए s उपकोश (जिसमें 2 s कक्षक) तथा $l = 1$ के लिये p उपकोश (जिसमें तीन 2 p कक्षक) से बनते हैं।

परमाणुओं की इलेक्ट्रानिक संरचना के अध्ययन से पूर्व हमें एक अन्य नियम की आवश्यकता पड़ती है। सर्वप्रथम यह नियम आस्ट्रियन वैज्ञानिक वोल्फगैंग पाउली ने दिया। इसे पाउली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli Exclusion Principle) कहते हैं। यह बताता है कि परमाणु में किन्हीं दो इलेक्ट्रानों की चारों क्वान्टम संख्याएँ समान नहीं हो सकतीं। यदि परमाणु में किसी एक इलेक्ट्रान की चार क्वांटम संख्याओं के कुछ विशेष मान हैं तो उस परमाणु के अन्य किसी भी इलेक्ट्रान की वही चार क्वांटम संख्याएं नहीं हो सकतीं इसी से इसका नाम अपवर्जन सिद्धांत है। इसका तात्पर्य है कि एक परमाणु के कोई दो इलेक्ट्रान कम से कम एक क्वांटम संख्या में अवश्य भिन्न होंगे।

चूंकि किसी कक्षक में इलेक्ट्रानों की n, l तथा m क्वांटम संख्याएं अवश्य समान होगी इसलिए एक कक्षक मे अधिक से अधिक केवल दो इलेक्ट्रान हो सकते हैं जबकि उनकी स्पिन क्वांटम संख्या भिन्न होतीं है (अर्थात् एक का ऊर्ध्व स्पिन अथवा दक्षिणावर्त तथा दूसरे का *अधोस्पिन* अथवा वामावर्त होता है)। ऊपर तथा नीचे के स्पिन के मेल को स्पिन युग्मन (Spin Coupling) कहते हैं। पाउली सिद्धांत को अन्य प्रकार भी कहा जा सकता है "एक कक्षक में केवल दो इलेक्ट्रान हो सकते हैं"; यहां यह माना गया है कि दोनों इलेक्ट्रान स्पिन युग्मित (दो भिन्न स्पिन क्वांटम संख्या वाले) है। इस सिद्धांत के फलस्वरूप एक s कक्षक में इलेक्ट्रानों की अधिकतम अनुमानित संख्या दो, तीन कक्षकों में छः तथा पाँच कक्षकों में दस है। यह चित्र 4.14 में स्पष्ट रूप से देखा जा सकता है।

4.2.5. परमाणुओं का इलेक्ट्रान-विन्यास (आफबाऊ सिद्धांत), Electronic Configuration of Atoms (Aulbau Principle)

अब किसी परमाणु का इलेक्ट्रान विन्यास ज्ञात करना सरल है। सबसे कम ऊर्जा वाले कक्षक से आरंभ कर के हम कक्षकों को भरना आरंभ करते हैं तथा पाउली अपवर्जन सिद्धांत को ध्यान में रखते हैं। कक्षक भरने का आरेख, जिससे किसी भी तत्त्व का इलेक्ट्रान-विन्यास लिखने में सहायता मिलती है, चित्र (4.15) में दिया गया है। कक्षकों के भरने का अनुक्रम निम्न दो नियमों से भी मिलता है :

(1) कक्षक बढ़ते हुए $n + l$ के क्रम में भरते हैं। इसका अर्थ है कि $3d$ तथा $4s$ में से $4s$ $(n + l = 2 + 2 = 4)$, 3 d $(n + l = 3 + 2 = 5)$ से पहले भरेगा।

(2) यदि दो कक्षकों के $n + l$ का मान समान हो तो कम n वाला कक्षक पहले भरेगा। अतः $2p\,(n + l = 2 + 1 = 3)$ तथा $3s\,(n + l = 3 + 0 = 3)$ में $2p$, $3s$ से पहले भरेगा।

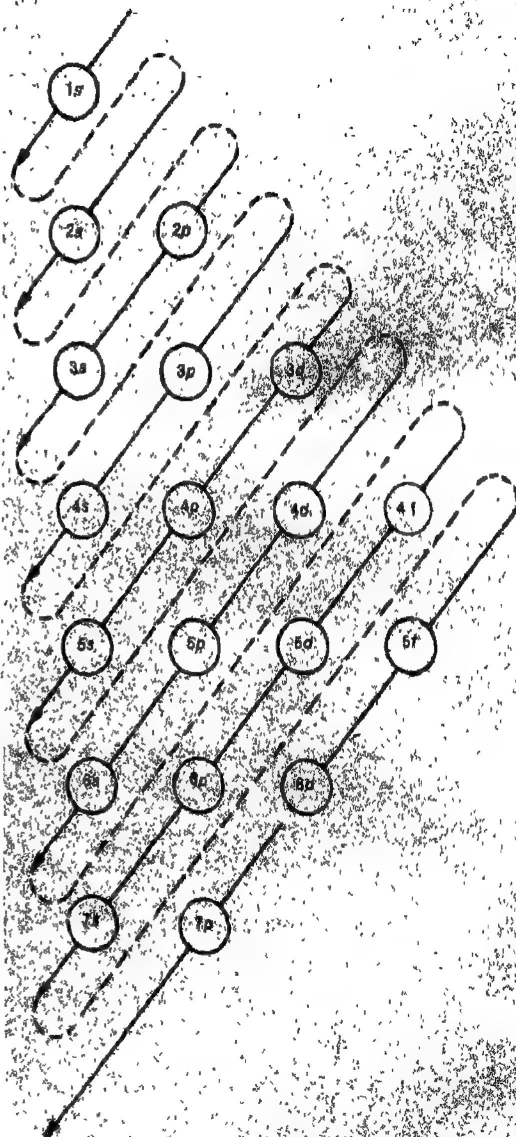
अब हम इन विचारों को विभिन्न परमाणुओं के इलेक्ट्रान-विन्यास व्यक्त करने में लागू करेंगे।

हाइड्रोजन के परमाणु में केवल एक इलेक्ट्रान है जो सब से कम ऊर्जा वाले कक्षक, अर्थात 1s में जाता है। हाइड्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रान विन्यास $1s^1$ है जिसका अर्थ है कि इसके 1s कक्षक में एक इलेक्ट्रान रह सकता है। इसलिए इसका विन्यास $1s^1$ है। हीलियम (He) में दूसरा इलेक्ट्रान 1s कक्षक में रहता है। लीथियम में तीसरा इलेक्ट्रान पाउली सिद्धांत के अनुसार 1s कक्षक में न जाकर अगले उपलब्ध कक्षक 2s में

जाता है। अतः लीथियम का इलेक्ट्रान विन्यास $1s^2$ $2s^1$ है। $2s$ कक्षक में एक और इलेक्ट्रान आ सकता है। इसलिए बेरिलियम (Be) के परमाणु का विन्यास $1s^2$ $2s^2$ है (तत्वों के इलेक्ट्रान विन्यास के लिए सारणी 4.1 देखें)।

अगले छः तत्वों बोरान (B, $1s^2$, $2s^2$ $2p^1$) कार्बन (C, $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$), नाइट्रोजन (N, $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$), ऑक्सीजन (O, $1s^2$, $2s^2$, $2p^4$), फ्लोरीन (F, $1s^2$, $2s^2$, $2p^5$) तथा नीऑन (Ne, $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$) में 2 *p* कक्षक *अनुक्रमानुसार* भरे जाते हैं। यह प्रक्रम नीआन (Ne) परमाणु पर पूर्ण हो जाता है। सोडियम Na, $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$) से आर्गन (Ar, $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$) तक के तत्वों के इलेक्ट्रान विन्यास इसी पैटर्न को अपनाते हैं जैसे कि लीथियम से नीआन तक के तत्त्वों में होता है। परंतु अंतर यह है कि अब $3s$ तथा 3 *p* कक्षक भरे जा रहे हैं। पोटेशियम (K) तथा कैल्सियम (Ca) के $4s$ कक्षक की, $3d$ कक्षक से कम ऊर्जा होने के फलस्वरूप क्रमशः एक के बाद एक तथा इलेक्ट्रानों से भरा जाता है।

स्कैंडियम (Sc) के आरंभ के साथ एक नया अभिलक्षण दिखाई देता है। $3d$ कक्षक की $4p$ कक्षक से कम ऊर्जा होने के कारण यह पहले भरा जाता है। इसके फलस्वरूप अगले 10 तत्त्वों-स्कैंडियम (Sc) टाइटेनियम (Ti), वेनेडियम (V), क्रोमियम (Cr), मैंगनीज़ (Mn), आयरन (Fe), कोबाल्ट (Co), निकेल (Ni), कॉपर (Cu), तथा जिंक (Zn), में पांच $3d$ कक्षक क्रमानुसार भरा जाता है। हम इस तथ्य से घबरा सकते हैं कि क्रोमियम तथा कापर में क्रमशः पांच तथा दस इलेक्ट्रान *d* कक्षक में होते हैं न कि चार तथा नौ जैसा कि उनकी स्थिति से प्रतीत होता है (एक इलेक्ट्रान $4s$ कक्षक में)। इसका कारण यह है कि पूरे भरे कक्षकों तथा आधे भरे कक्षकों में स्थायित्व (अर्थात कम ऊर्जा) अधिक होता



चित्र 4.15 ... के अनुसार कक्षकों के भरने की स्मृति उपकरण

है। अत: p^3, p^6, d^5, d^{10} , f^7, तथा f^{14} विन्यास, जो या तो पूरे अथवा आधे भरे हैं, अधिक स्थायी होते हैं। इसलिए क्रोमियम तथा कापर में d^5 तथा d^{10} विन्यास, d^4 तथा $7d^9$ के जगह पर होता है।

$3d$ कक्षकों के भर जाने के पश्चात्, गैलियम (Ga) से क्रिप्टन (Kr) तक $4p$ कक्षक भरने शुरू होते हैं। अगले अठारह तत्वों रूबीडियम (Rb) से जेनॉन (Xe) तक $5s$, $4d$ तथा $5p$ कक्षकों के भरने का पैटर्न ऊपर बताये गये $4s$, $3d$ तथा $4p$ कक्षकों के पैटर्न के समान है। तत्पश्चात् $6s$ कक्षक की बारी आती है। सीज़ियम (Cs) तथा बेरियम (Ba) में इस कक्षक में क्रमशः एक तथा दो इलेक्ट्रान होते हैं। लैंथेनम (La) से मर्करी (Hg) तक इलेक्ट्रान $4f$ तथा $5d$ कक्षकों में जाते हैं। इसके पश्चात् $6p$ फिर $7s$ तथा अंत में $5f$ तथा $6d$ कक्षकें भरते हैं। यूरेनियम (U) के बद के सभी तत्व अल्पायु वाले होते हैं तथा वे सभी कृत्रिम रूप से बनाये गए हैं।

इस प्रकार की व्याख्या कि "एक कक्षक भरा जा रहा है" अथवा "इलेक्ट्रान विशेष कक्षकों में जाते हैं" का यह अर्थ नहीं माना जाना चाहिए कि कक्षक एक प्रकार के पात्र हैं। इन व्याख्याओं का अर्थ निम्न है : इलेक्ट्रान-वितरण का आकार तथा आमाप कक्षकों से बताया जाता है जो क्वांटम संख्याओं से अंकित होते हैं। चूंकि प्रत्येक वितरण की निश्चित ऊर्जा होती है अत: कक्षकों को उनकी बढ़ती ऊर्जा के पदों में व्यवस्थित किया जा सकता है। किसी परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रान का सब से कम ऊर्जा के संगत वितरण (अर्थात् कक्षक को) होता है। परंतु पाउली सिद्वांत के कारण ऐसा नहीं हो पाता क्योंकि इसके अनुसार एक कक्षक में केवल दो इलेक्ट्रान हो सकते हैं। इसलिए हम प्रत्येक अवस्था में यह जानने की कोशिश करते हैं कि न्यूनतम ऊर्जा वाला कौन सा कक्षक उपलब्ध है। विभिन्न परमाणुओं का इलेक्ट्रान विन्यास पाने के लिए यह सिद्वांत अपनाया गया। इस सिद्वांत को *आफबाउ सिद्वांत* (Aufbau Principle) कहते हैं (जर्मन भाषा में *Aufbau* का अर्थ क्रमिक निर्माण है)।

इलेक्ट्रान विन्यास को जानने से क्या लाभ है ? आप देखेंगे कि रसायन विज्ञान का आधुनिक ज्ञान लगभग पूर्णतया इलेक्ट्रान वितरण पर निर्भर है जिससे रासायनिक व्यवहार समझा तथा स्पष्ट किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, कुछ प्रश्न, जैसे कुछ तत्व धातु क्यों हैं तथा अन्य अधातु क्यों है। हीलियम, नीआन, आरगन जैसे तत्व अक्रिय हैं, जबकि हैलोजन जैसे तत्व सक्रिय हैं, इन सब का सरल स्पष्टीकरण इलेक्ट्रान विन्यास के माध्यम से मिलता है। इन प्रश्नों का उत्तर परमाणु के डाल्टन माडल से नहीं मिलता है। इलेक्ट्रान संरचना, कक्षकों के वर्णन तथा पाउली सिद्वांत, जैसे महत्वपूर्ण इलेक्ट्रान के व्यवहार की विशेषताएं रासायनिक तथ्यों को समझने के लिये आवश्यक है।

सारणी 4.1

तत्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास

परमाणु संख्या	तत्व	इलेक्ट्रानिक विन्यास
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$He 2s^1$
4	Be	$- 2s^2$
5	B	$- 2s^2 2p^1$
6	C	$- 2s^2 2p^2$
7	N	$- 2s^2 2p^3$
8	O	$- 2s^2 2p^4$
9	F	$- 2s^2 2p^5$
10	Ne	$- 2s^2 2p^6$
11	Na	$Ne 3s^1$
12	Mg	$- 3s^2$
13	Al	$- 3s^2 3p^1$
14	Si	$- 3s^2 3p^2$
15	P	$- 3s^2 3p^3$
16	S	$- 3s^2 3p^4$
17	Cl	$- 3s^2 3p^5$
18	Ar	$- 3s^2 3p^6$
19	K	$Ar 4s^1$
20	Ca	$- 4s^2$
21	Sc	$- 3d^1 4s^2$
22	Ti	$- 3d^2 4s^2$
23	V	$- 3d^3 4s^2$
24	Cr	$- 3d^5 4s^1$
25	Mn	$- 3d^5 4s^1$
26	Fe	$- 3d^6 4s^2$
27	Co	$- 3d^7 4s^2$
28	Ni	$- 3d^8 4s^2$
29	Cu	$- 3d^{10} 4s^1$
30	Zn	$- 3d^{10} 4s^2$
31	Ga	$- 3d^{10} 4s^2 4p^1$
32	Ge	$- 3d^{10} 4s^2 4p^2$
33	As	$- 3d^{10} 4s^2 p^3$
34	Se	$- 3d^{10} 4s^2 4p^4$
35	Br	$- 3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Kr	$- 3d^{10} 4s^2 4p^6$
37	Rb	$- Kr 5s^1$
38	Sr	$- 5s^2$
39	Y	$- 4d^1 5s^2$
40	Zr	$- 4d^2 5s^2$

परमाणु संख्या	तत्व	इलेक्ट्रानिक विन्यास
41	Nb	– $4d^4\ 5s^1$
42	Mo	– $4d^5\ 5s^1$
43	Tc	– $4d^5\ 5s^2$
44	Ru	– $4d^7\ 5s^1$
45	Rh	– $4d^8\ 5s^1$
46	Pd	– $4d^{10}$
47	Ag	– $4d^{10}\ 5s^1$
48	Cd	– $4d^{10}\ 5s^2$
49	In	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$
50	Sn	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$
51	Sb	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$
52	Te	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$
53	I	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$
54	Xe	– $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
55	Cs	Xe $6s^1$
56	Ba	– $6s^2$
57	La	– $5d^1\ 6s^2$
58	Ce	– $4f^2\ 6s^2$
59	Pr	– $4f^3\ 6s^2$
60	Nd	– $4f^4\ 6s^2$
61	Pm	– $4f^5\ 6s^2$
62	Sm	– $4f^6\ 6s^2$
63	Eu	– $4f^7\ 6s^2$
64	Gd	– $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$
65	Tb	– $4f^9\ 6s^2$
66	Dy	– $4f^{10}\ 6s^2$
67	Ho	– $4f^{11}\ 6s^2$
68	Er	– $4f^{12}\ 6s^2$
69	Tm	– $4f^{13}\ 6s^2$
70	Yb	– $4f^{14}\ 6s^2$
71	Lu	– $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$
72	Hf	– $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
73	Ta	– $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$
74	W	– $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
75	Re	– $4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
76	Os	– $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
77	Ir	– $4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$
78	Pt	– $4f^{14}\ 5d^9\ 6s^1$
79	Au	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$
80	Hg	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
81	Tl	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$
82	Pb	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$
83	Bi	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
84	Po	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
85	At	– $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$

परमाणु संख्या	तत्व	इलेक्ट्रानिक विन्यास
86	Rn	– $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6$
87	Fr	Rn $7s^1$
88	Ra	– Rn $7s^2$
89	Ac	– $6d^1\,7s^2$
90	Th	– $6d^2\,7s^2$
91	Pa	– $5f^2\,6d^1\,7s^2$
92	U	– $5f^3\,6d^1\,7s^2$
93	Np	– $5f^4\,6d^1\,7s^2$
94	Pu	– $5f^6\,7s^2$
95	Am	– $5f^7\,7s^2$
96	Cm	– $5f^7\,6d^1\,7s^2$
97	Bk	– $5f^9\,7s^2$
98	Cf	– $5f^{10}\,7s^2$
99	Es	– $5f^{11}\,7s^2$
100	Fm	– $5f^{12}\,7s^2$
101	Md	– $5f^{13}\,7s^2$
102	No	– $5f^{14}\,7s^2$
103	Lr	– $5f^{14}\,6d^1\,7s^2$

अभ्यास

4.1 (i) उन इलेक्ट्रानों की संख्या की गणना करें जो मिलकर एक ग्राम भार बनाएगें।
(ii) इलेक्ट्रानों के एक मोल के द्रव्यमान की गणना करें।
(iii) इलेक्ट्रानों के एक मोल के आवेश की गणना करें।

4.2 निम्न नाभिकों में कितने प्रोटान तथा कितने न्यूट्रान हैं :

$${}^{12}_{6}C,\ {}^{17}_{8}O,\ {}^{25}_{12}Mg,\ {}^{56}_{26}Fe,\ {}^{88}_{38}Sr$$

4.3 निम्न के पूर्ण प्रतीक लिखें :
(1) परमाणु संख्या 56 तथा द्रव्यमान संख्या 138 वाले नाभिक के लिए
(2) परमाणु संख्या 26 तथा द्रव्यमान संख्या 55 वाले नाभिक के लिए
(3) परमाणु संख्या 4 तथा द्रव्यमान संख्या 9 वाले नाभिक के लिए

4.4 सीज़ियम के एक स्पेक्ट्रा के रेखा का तरंग दैर्ध्य 456 nm है। इस रेखा की आवृत्ति ज्ञात करें।

4.5 सोडियम के स्पेक्ट्रम के प्रबल पीली रेखा की आवृत्ति $5.09 \times 10^{14} s^{-1}$ है। इस प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य की नैनोमीटर में गणना करें।

4.6 जब हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रान ऊर्जा स्तर $n = 4$ से ऊर्जा स्तर $n = 2$ में स्थानांतरित होता है तो इससे निकलने वाले प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य क्या होगी ? इस तरंग-दैर्ध्य के संगत कौन सा रंग है ?

4.7 (अ) एक परमाणु कक्षक में $n = 3$ है। l के संभव मान क्या हैं ?
(ब) एक परमाणु कक्षक में $l = 3$ है। m के संभव मान क्या हैं ?

4.8 $s, p, d,$ अंकन का प्रयोग करके निम्न क्वांटम संख्याओं के कक्षक बताएं :

(क) $n = 1, l = 0$
(ख) $n = 2, l = 0$
(ग) $n = 3, l = 1$
(घ) $n = 4, l = 2$
(ङ) $n = 4, l = 3$

4.9 आफबाउ सिद्धांत का प्रयोग करके निम्न परमाणुओं की मूल अवस्था का इलेक्ट्रान विन्यास लिखें :

बोरान (Z = 5), निआन (Z = 10), ऐल्यूमिनियम (Z = 13),
क्लोरीन (Z = 17), कैल्सियम (Z = 20), रूबीडियम (Z = 37)

4.10 (अ) (i) s कक्षक (ii) p कक्षक का कैसा आकार होगा।

(ब) निम्न में से कौन से कक्षक गोलीय सममित में हैं ?

(i) p_x (ii) s (iii) p_y

4.11 क्वांटम संख्याओं के निम्न समुच्चयों में से बताएं कि कौन से संभव हैं। स्पष्ट करें कि क्यों अन्य संभव नहीं :

(i) $n = 0, l = 0, m = 0, s = + 1/2$
(ii) $n = 1, l = 0, m = 0, s = - 1/2$
(iii) $n = 1, l = 1, m = 0, s = + 1/2$
(iv) $n = 1, l = 0, m = + 1, s = + 1/2$
(v) $n = 2, l = 1, m = - 1, s = - 1/2$
(vi) $n = 2, l = 2, m = 0, s = -1/2$
(vii) $n = 2, l = 1, m = 0, s = +1/2$

एकक : पांच

रासायनिक परिवार—आवर्ती गुण
(CHEMICAL FAMILIES—PERIODIC PROPERTIES)

तत्वों के गुण उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन हैं

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे;

- मेंडेलीफ की आवर्त सारणी का ऐतिहासिक विकास,
- आवर्ती वर्गीकरण के आधार के रूप में आधुनिक आवर्त नियम तथा परमाणुओं का इलेक्ट्रानिक विन्यास;
- तत्वों के संवर्ग (*s*, *p*, *d* खंड) तथा उनके मुख्य अभिलक्षण;
- तत्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में आवर्तिता (periodicity)।

अब तक एक सौ से अधिक रासायनिक तत्त्व ज्ञात हैं। सभी तत्त्वों तथा उनके अनेक यौगिकों के रसायन का अलग-अलग अध्ययन कठिन है। यह अध्ययन सरल बन सकता है, यदि हम किसी प्रकार समान गुणों वाले तत्त्वों को भिन्न समुच्चयों अथवा वर्गों में वर्गीकरण का रास्ता प्राप्त कर लें। आवर्त्त सारणी हमें एक तर्कसंगत क्रमबद्ध तथा अत्यंत लाभदायक रूप देती है जिससे तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार के बारे में प्राप्त अधिकांश जानकारी को कुछ साधारण तथा तर्कसंगत प्रतिरूपों में संगठित किया जा सकता है। इस एकक में हम मेंडलीफ की आवर्त्त सारणी (Periodic Table) के विकास का अध्ययन करेंगे और समझेंगे कि यह कैसे अनुमानिक वर्गीकरण (Empirical Classification) वर्गीकरण परमाणुओं के इलेक्ट्रानिक विन्यास का तर्क संगत परिणाम है। हम तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में कुछ आवर्ती प्रवृत्ति की भी जाँच करेंगे।

उन्नीसवीं शताब्दी में भी कई रसायनज्ञों, विशेषकर डोबरीनर, न्यूलैंडस, मेयर तथा मेंडलीफ ने तत्त्वों के परिमेय वर्गीकरण (Rational Classification) के प्रश्न पर विचार किए। जान ए.आर. न्यूलैंडस ने 1865-1866 में अपने अष्टक के नियम (Law of Octaves) का विकास किया। उन्होने पाया कि जब तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु भार के क्रम में रखा गया, तो कोई भी तत्त्व अपने पश्चात् आने वाले आठवें तत्त्व के समान था। उस समय इस विचार को सर्व रूप से स्वीकार नहीं किया गया था।

5.1 मेंडलीफ की आवर्त्त सारणी (Mendeleev's Periodic Table)

1869 में, एक जर्मन, जे. लोथर मेयर तथा एक रूसी, दमित्री आई. मेंडलीफ ने स्वतंत्रतापूर्वक तत्त्वों की सारणीयां बनाई जिनमें समान गुणो वाले तत्त्वों को एक साथ रखा गया। इन सारणीयों में तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु भारों के क्रम में रखा गया। इन सारणीयों की जाँच से यह ज्ञात हुआ कि नियमित अंतरालों पर भौतिक तथा रासायनिक गुणों में समानता मिलती हैं। लोथर मेयर ने तत्त्वों की सारणी बनाने के लिए भौतिक गुणों, जैसे परमाणु-आयतन, गलनांक तथा क्वथनांक का प्रयोग किया। मेंडेलीफ का तरीका अधिक विस्तृत था। उन्होंने तत्त्वों के वर्गीकरण के लिये भौतिक तथा रासायनिक गुणों के अधिक विस्तृत रूप का प्रयोग किया था। विशेषकर, मेंडलीफ ने तत्त्वों से बने यौगिकों के सूत्रों की समानता को आधार माना। मेंडेलीफ ने आवर्त्त नियम को इस प्रकार बताया कि "तत्त्वों के गुण के साथ-साथ उनके यौगिकों के सूत्र तथा गुण आवर्ती ढंग में अपने भार पर निर्भर करते हैं।" तत्त्वों की सारणी जिसमें समान गुणों वाले तत्त्व एक साथ रखे गए हैं, आवर्त्त सारणी (Periodic Table) कहलाता है।

अपनी आवर्त्त सारणी बनाते समय मेंडलीफ ने यह अनुभव किया कि यदि परमाणु भार के क्रम को स्थायी रूप से अपनाने पर कुछ तत्त्व वर्गीकरण की योजना मे पूरे ठीक नहीं उतरते थे। उन्होंने समान रासायनिक गुणों वाले तत्त्वों को एक साथ रखने में परमाणु भार के क्रम की उपेक्षा की थी। वे उस समय तक के अज्ञात तत्त्वों के लिए भी सारणी में रिक्त स्थान रखने का साहस किए थे तथा उनके बारे में अग्रदृष्टि (forsight) किए थे। समान वर्ग के अन्य तत्त्वों के गुणों के अध्ययन के आधार पर वह अज्ञात तत्त्वों के-गुणों के बारे में प्रागुक्ति कर सकते थे। उदाहरणार्थ मेंडेलीफ के आवर्त्त सारणी के प्रस्ताव के समय गैलियम र ॥ जर्मेनियम दोनों की खोजें नहीं हुई थी। मेंडेलीफ ने इन तत्त्वों को एकाऐलूमिनियम

(Eka-Aluminium) तथा एकासिलिकोन (Eka-Silicon) का नाम दिया क्योंकि उनको यह विश्वास था कि ये क्रमशः ऐलूमिनियम तथा सिलिकान के समान होंगे। ये तत्व बाद में खोजे गये तथा मेंडलीफ की प्रागुक्तियां यथार्थ सिद्ध हुई। मेंडलीफ द्वारा प्रागुक्त (Predicted) एकासिलिकोन के गुण तथा विंक्लर (Winkler) द्वारा पाए गये जर्मेनियम के गुण सारणी 5.1 में दर्शाए गए हैं।

सारणी 5.1

सिलिकन (जर्मेनियम) के बारे में मेंडेलीफ की प्रागुक्तियां

गुण	*टिन तथा इसके यौगिक*	*सिलिकन तथा इसके यौगिक*	*मेंडेलीफ की सिलिकान के बारे में प्रागुक्ति (1871)*	*विंकलर की जर्मेनियम के बारे में रिपोर्ट (1886)*
परमाणु संहति	118.7	28.1	72	72.6
घनत्व $(g\ cm^{-3})$	7.31	2.42	5.5	5.36
गलनांक (K)	505	1683	उच्च	1231
तत्त्व का निर्माण	SnO_2 का कार्बन से अपचयन	K_2SiF_6 का सोडियम से अपचयन	MO_2 अथवा $K_2M_2F_6$ का Na से अपचयन	K_2GeF_6 का Na से अपचयन
अम्ल तथा क्षार से क्रिया	सांद्र HCl की धीमी क्रिया HNO_3 से अभिक्रिया, सोडियम हाइड्राक्साइड से अभिक्रिया नहीं होती है	अम्ल प्रतिरोधी क्षार से धीमी अभिक्रिया	अम्ल से कम क्रिया होगी, क्षार से क्रिया नहीं होगी	HCl अथवा तनु NaOH से कोई क्रिया नहीं : गर्म सांद्र HNO_3 से क्रिया होती है
ऑक्साइड सूत्र तथा घनत्व $(g\ cm^{-3})$	SnO_2, 7.0	SiO_2, 2.65	MO_2, 4.7	GeO_2, 4.7
सल्फाइड, सूत्र तथा गुण	पानी में अविलेय SnS_2 अमोनियम सल्फाइड में विलेय	SiS_2 पानी में अपघटित होता है।	MS_2 पानी में अविलेय, अमोनियम सल्फाइड में विलेय	GeS_2 पानी तथा तनु अम्ल में अविलेय, अमोनियम सल्फाइड में विलेय
क्लोराइड सूत्र	$SnCl_4$	$SiCl_4$	MCl_4	$GeCl_4$
क्वथनांक (K)	387	330.6	373	356
घनत्व $(g\ cm^{-3})$	2.23	1.50	1.9	1.88

मेंडलीफ को प्राय: आज की आवर्त्त सारणी की संरचना का श्रेय, उनके योजनाबद्ध कार्य तथा दूरदर्शी विचारों के कारण दिया जाता है। आधुनिक आवर्त सारणी वस्तुत: मेंडलीफ की सारणी के समान है जिसमें उत्कृष्ट गैसों के लिए एक अलग स्तंभ (Column) जोड़ा गया है तथा जिनका आविष्कार उन्नीसवीं शताब्दी के अंतिम वर्षों में हुआ। अत: मेंडलीफ का अंत-स्फुरण तथा उसके पूर्व अनेक रसायनज्ञों के कठिन परिश्रम वाले प्रयोगात्मक कार्य के फलस्वरूप तत्वों के वर्गीकरण का परिमेय (यद्यपि आनुभविक) सूत्रीकरण किया।

इलेक्ट्रान की खोज तथा परमाणु संरचना के विकास के आधुनिक सिद्धांत के प्राप्त होने में कई दशक लग गए (एकक 4)। इस एकक के अंत में हम देखेंगे कि कैसे परमाणुओं का इलेक्ट्रानिक विन्यास तत्वों के आवर्ती वर्गीकरण का मूल आधार है।

दमित्री मेण्डलीफ (1834-1907)

दमित्री मेंडलीफ सत्रह सदस्यों के परिवार में सबसे छोटे थे इनका जन्म रूस में टोबाल्सक, साइबेरिया में हुआ था। पिता के देहावसान के पश्चात्, इनका परिवार सेन्ट पीट्सवर्ग, जिसको अब लेनिन ग्राड कहा जाता है, चला गया।

वर्ष 1856 में उन्होंने रसायन विज्ञान मे मास्टर डिग्री प्राप्त की। वे यूनिवर्सिटी आफ पीट्सवर्ग मे पढ़ाते थे और 1807 में अकार्बनिक रसायन में प्रोफेसर नियुक्त हुए थे।

मेंडलीफ के महान पुस्तक प्रिंस्पुल आफ कैमिस्ट्री के आवश्यक प्रारंभिक ज्ञान ने ही उनको तत्वों के क्रमबद्ध एवं आवर्ती वर्गीकरण के योग्य बनाया। यह एक बहुत ही दूरदर्शी (Imaginative) विचार था, जिसके अनुसार तत्वो मे गुण उनके परमाणु भार से सम्बन्धित थे, परमाणुओं की संरचना उस समय तक अज्ञात थी, तत्वो को उनके रासायनिक गुणो के आधार पर उचित ग्रुप में लाने के लिए वे तत्वों के कुछ युग्मो के क्रम को उलट दिये थे और यह निश्चित किए कि उनके परमाणु भार गलत है। जब आवर्त्त सारणी बनायी गई तो कई रिक्त स्थान पाये। मेण्डलीफ ने सोचा कि या तो यह योजना गलत है, या ये रिक्त स्थान कुछ वैसे तत्व जिनके आविष्कार नहीं हुए हैं, से संबंधित हैं। वे बाद वाले तथ्य को चुने और अज्ञात तत्वों में कुछ के गुणों के बारे में प्रबल रूप से प्रागुक्तियाँ (Predictions) किए।

मेंडलीफ के सिद्धांत (Approach) की सफलता का प्रमाण विशेष रूप से तीन तत्वों की मान्यता से था। जिनको वे एका-बोरान (Eka Boron) एका-सिलिकान (Eka-Silicon) एका-एल्यूमिनियम (Eka Aluminium) नाम दिये थे। बाद में इन तत्वों के आविष्कर्त्ताओं द्वारा इनका नाम स्कैन्डियम (Scandium), जरमेनियम (Germanium) और गैलियम (Gallium) दिया गया। आश्चर्य तो यह है कि इन तीन तत्वों के गुणों को मेंडलीफ के प्रागुक्तियों के अनुरूप पाया गया।

मेंडलीफ सर्वोन्मुखी प्रतिभा के व्यक्ति थे। इनकी रुचि विज्ञान के कई क्षेत्रों में थी। वे रूस के प्राकृतिक स्रोतों से सम्बंधित कई समस्याओं पर कार्य किए थे। वे एक उपयुक्त बैरोमीटर का भी आविष्कार किए। 1890 में मेंडलीफ प्रोफेसर के पद से त्यागपत्र दे दिये और इसके बाद वे माप तौल ब्यूरो के निदेशक नियुक्त किए गये। जहां वे अपने महत्वपूर्ण शोध को अपनी मृत्यु (1907) तक जारी रखे।

5.2 आधुनिक आवर्त्त नियम (Modern Periodic Law)

जैसे हम पहले बता चुके हैं, मेंडलीफ का तत्वों का आवर्त्ती वर्गीकरण उनके परमाणु-संहति पर आधारित है। हम अब जानते हैं कि परमाणु संख्या परमाणु संहति से अधिक मौलिक गुण है। आवर्त्त नियम को आधुनिक ढंग से निम्न प्रकार बताया जा सकता है : "तत्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनकी परमाणु संख्याओं के आवर्ती फलन होते है।" आप को ध्यान होगा कि परमाणु संख्या नाभिक आवेश अथवा परमाणु में इलेक्ट्रानों की संख्या के समान होगी। अतः आवर्त्त सारणी तत्वों को इलेक्ट्रानिक विन्यास के आधार पर वर्गीकृत करती है जो तत्वों तथा उनके यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों को निर्धारित करने में काम आता है।

आवर्त्त सारणी के कई प्रकार हैं। चित्र 5.1 में दर्शाया गया दीर्घ रूप अधिक सुविधाजनक तथा अधिक प्रयुक्त है। क्षैतिज पंक्तियों को आवर्त (Periods) कहते हैं। समान भौतिक तथा रासायनिक गुणों वाले तत्व ऊर्ध्वाधर स्तंभ (कालमों) में रखे गए हैं तथा ग्रुप (Group) अथवा परिवार (Family) से सूचित किए जाते हैं। कुल मिलाकर सात आवर्त होते हैं। पहले आवर्त में दो तत्व हैं। बाद में आर्वतों में 8, 8, 18, 18 तथा 32 तत्व होते हैं। सातवाँ आवर्त अपूर्ण है तथा छठे आवर्त की भांति इसमें सैद्धांतिक रूप से अधिकतम 32 तत्व रहते हैं।

तत्त्वों की आवर्त्त सारणी के दीर्घ रूप तथा उनके इलेक्ट्रानिक-विन्यास में घनिष्ठ संबंध है। हम पहले जान चुके हैं कि एक परमाणु में इलेक्ट्रॉन चार क्वांटम संख्याओं के समुच्चय से अभिलक्षणित होते हैं तथा मुख्य क्वांटम संख्या मुख्य ऊर्जा-स्तर को परिभाषित करती है जिसे "कोश" कहते हैं। आवर्त्त सारणी का प्रत्येक उत्तरोत्तर आवर्त्त अगले मुख्य ऊर्जा-स्तर ($n = 1$, $n = 2$, आदि) के भरे जाने से संबंधित है। यह सुविधापूर्वक देखा जा सकता है कि प्रत्येक आवर्त में तत्वों की संख्या भरे जाने वाले ऊर्जा-स्तर में उपलब्ध

निरूपक तत्व | d– संक्रमण तत्व | संक्रमण तत्व | अक्रिय गैसें

आवर्त संख्या	संवर्ग 1	संवर्ग 2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	संवर्ग 18
1	1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s^1$	79 Au $5d^{10} 6s^1$	80 Hg $5d^{10} 6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $6d^1 7s^2$	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns											

चित्र संख्या 5.1 तत्वों के परमाणु क्रमांक तथा न्यूनतम अवस्था में इलेक्ट्रानिक विन्यास के साथ आवर्त सारणी का दीर्घ रूप। 1984 आइ यू पी ए सी संस्तुति के अनुसार संवर्गों की संख्या 1-18 होती है। इस प्रकार का अंकन पुरानी संख्या योजना जिसमें s, p तथा d ब्लाक के तत्वों के लिए I A—VII A, 0, I B—VII B का प्रयोग किया जाता था, को स्थानांतरित करता है।

f – अन्तर संक्रमण तत्व

* लैंथनाइडस $4f^n 5d^{0-1} 6s^2$	58 Ce $4f^1 5d^1 6s^2$	59 Pr $4f^3 5d^0 6s^2$	60 Nd $4f^4 5d^0 6s^2$	61 Pm $4f^5 5d^0 6s^2$	62 Sm $4f^6 5d^0 6s^2$	63 Eu $4f^7 5d^0 6s^2$	64 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^9 5d^0 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 5d^0 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 5d^0 6s^2$	68 Er $4f^{12} 5d^0 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 5d^0 6s^2$	70 Yb $4f^{14} 5d^0 6s^2$	71 Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$
** एक्टीनाइडस $5f^n 6d^{0-1} 7s^2$	90 Th $5f^0 6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 6d^0 7s^2$	95 Am $5f^7 6d^0 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^9 6d^0 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 6d^0 7s^2$	99 Es $5f^{11} 6d^0 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 6d^0 7s^2$	101 Md $5f^{13} 6d^0 7s^2$	102 No $5f^{14} 6d^0 7s^2$	103 Lr $5f^{14} 6d^1 7s^2$

परमाण्वीय कक्षकों की संख्या की दुगनी है। इस प्रकार पहले आवर्त में दो तत्त्व-हाइड्रोजन ($1s^1$) तथा हीलियम ($1s^2$) हैं तथा पहला कोश (K) पूर्ण हो जाता है। दूसरा आवर्त लीथियम से आरंभ होता है जिसमें एक इलेक्ट्रान $2s$ कक्षक (Orbital) में जाता है। L कोश निऑन पर पूर्ण ($2s^2$ $2p^6$) होता है तथा दूसरे आवर्त में 8 तत्त्व होते हैं। तीसरा आवर्त (n = 3) सोडियम से आरंभ होता है तथा सबसे कम बल से बंधने वाला इलेक्ट्रान $3s$ कक्षक में जाता है। $3s$ तथा $3p$ कक्षकों के उत्तरोत्तर भरने से सोडियम से ऑर्गन तक का तीसरा आवर्त बनता है।

चौथा आवर्त (n = 4) पोटैशियम से $4s$ कक्षक के बनने के साथ आरंभ होता है। अब आप देखेंगे कि $4\,p$ कक्षक के भरने से पूर्व $3\,d$ कक्षकों का भरना ऊर्जा के अनुसार पहले होता है जिससे हमें तत्त्वों की $3\,d$ संक्रमण श्रेणी (Transition Series of Elements) मिलती है। चौथा आवर्त क्रिप्टॉन पर $4\,p$ कक्षकों के भरने के साथ अंत होता है। कुल मिलाकर चौथे आवर्त में 18 तत्त्व होते हैं। पाँचवा आवर्त (n = 5) चौथे आवर्त के समान रुबिडियम से आरंभ होता है तथा यह इट्रियम (Yttrium) (Z = 39) से आरंभ होकर दूसरी d संक्रमण श्रेणी बनती है। यह आवर्त जीनॉन पर $5\,p$ कक्षकों के भरने के साथ अंत होता है। छठें आवर्त में 32 तत्त्व हैं तथा उत्तरोत्तर इलेक्ट्रान $6s$, $4f$, $5d$ तथा $6p$ कक्षकों में जाते हैं। $4\,f$ कक्षकों का भरना सीरियम (Z = 58) से आरंभ होकर ल्यूटीशियम (Z = 71) पर समाप्त होता है। इससे पहले f संक्रमण श्रेणी मिलती है जिसे लैन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) कहते हैं। सातवाँ आवर्त (N = 7), $7s$, $5f$, $6d$ तथा $7\,p$ कक्षकों के भरने के साथ छठे आवर्त के समान होता है। यह आवर्त अपूर्ण है। इसमें मनुष्य द्वारा निर्मित रेडियोऐक्टिव तत्त्व सम्मिलित हैं। एक्टिनियम (Z = 89) के पश्चात $5f$ कक्षकों के भरने से दूसरी f संक्रमण श्रेणी मिलती है जिसे ऐक्टिनाइड श्रेणी (Actinide Series) कहते हैं। इन $4f$ तथा $5f$ संक्रमण तत्त्वों की श्रेणी को स्थान बचाने तथा समान गुणों वाले तत्त्वों को एक ही कालम में रखने के लिए आवर्त सारणी में अलग रखा जाता है।

5.3 तत्त्वों के प्रकार

एक ऊर्ध्वाधर स्तंभ (Vertical Column) में तत्त्वों के परमाणुआ के उच्चतम भरे कक्षकों का इलेक्ट्रानिक विन्यास समान होता है तथा इन्हें तत्त्वों का एक ग्रूप अथवा कुल कहते हैं। इंटरनेशनल यूनियन ऑफ प्योर एण्ड, अप्लाइड केमिस्ट्री (International Union of Pure and Applied Chemistry) के नये प्रस्ताव के अनुसार ग्रूपों को 1 से 18 तक गिना गया है। इलेक्ट्रानिक विन्यास के आधार पर हम तत्त्वों को चार प्रकारों में वर्गीकृत कर सकते हैं जैसे आवर्त सारणी (चित्र 5.1) में अंकित किया गया है।

5.3.1 उत्कृष्ट गैसें (Noble Gases)

प्रत्येक आवर्त के अंत में ग्रूप 18 में उत्कृष्ट गैसें मिलती हैं। हीलियम को छोड़कर इन तत्त्वों के बाहरी कोश में इलेक्ट्रानिक विन्यास $n\,s^2\,n\,p^6$ होता है। हीलियम का विन्यास $1s^2$ है। सभी ऊर्जा-स्तर जिनमें इलेक्ट्रान रहते हैं, वे पूर्णतया भरे होते हैं तथा इलेक्ट्रानों का यह स्थाई विन्यास इलेक्ट्रानों के बढ़ाने घटाने से

सुविधापूर्वक परिवर्तित नहीं होता। ये तत्त्व अत्यंत कम रासायनिक अभिक्रियाशीलता दिखाते हैं।

5.3.2. **निरूपक तत्व** (Representative Elements) (*s* **तथा** *p*-**ब्लाक तत्व**)

पहले ग्रुप के तत्व (क्षार धातु), ग्रुप 2 (क्षारीय मृदा धातु) तथा ग्रुप 13 से 17 तक के तत्व निरूपक तत्व हैं। इनमें बाहरी इलेक्ट्रानिक विन्यास ns^1 से $ns^2\ np^5$ तक परिवर्तित होता है। बाहरी कोश से नीचे के सभी ऊर्जा स्तर इलेक्ट्रानों से पूर्णतया भरे होते हैं। ग्रुप 1 तथा 2 के ns^1 तथा ns^2 विन्यास के तत्वों को प्राय: *s* ब्लाक तत्व तथा ग्रुप 13 से 17 तक के तत्वों को *p* ब्लाक तत्व कहते हैं। उत्कृष्ट गैसें भी निरूपक *p* ब्लाक अवयवों के साथ रखी जाती हैं क्योंकि वे निरूपक अवयवों की प्रत्येक क्षैतिज श्रेणी (आवर्त) (Horizontal Series) के अंत में आती हैं। निरूपक तत्वों का रसायन बाहरी कक्ष, जिसे संयोजक कक्ष (Valence Shell) भी कहते हैं, में इलेक्ट्रानों की संख्या से निर्धारित होता है। ग्रुप 1 तथा 2 में संयोजक इलेक्ट्रानों की संख्या ग्रुप संख्या ग्रुप के समान होती है, ग्रुप 13-17 के लिए इस संख्या को ग्रुप संख्या में से 10 घटाने पर प्राप्त करते हैं। प्रत्येक आवर्त में तत्व धात्विक (metallic) से अधात्विक (non-metallic) व्यवहार की ओर परिवर्तित होते हैं।

5.3.3. **संक्रमण तत्व** (Transition Elements) (*d* **ब्लाक तत्व**)

ये तत्व आवर्त सारणी के मध्य 3 से 12 ग्रुपों में स्थित हैं। इन तत्वों से इलेक्ट्रानों द्वारा आन्तरिक d स्तर का भरना अभिलक्षणित होता है इसलिए उन्हें d ब्लाक तत्व कहते हैं। इन तत्वों का बाहरी इलेक्ट्रानिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}\ ns^{1-2}$ है। ये सभी धातु हैं। ये रंगीन आयन बनाते हैं तथा परिवर्ती संयोजकता प्रदर्शित करते हैं।

5.3.4. **आंतर संक्रमण तत्व** (Inner Transition Elements—f **ब्लाक तत्व**)

तत्व सारणी में नीचे के दो पंक्तियों के तत्व लैन्थेनाइड (Lanthanide) तथा ऐक्टिनाइड (Actinide) कहलाते हैं तथा इनके बाहरी इलेक्ट्रानिक विन्यास $(n-2)\ f^{1-14}(n-1)\ d^{0-1}\ ns^2$ होते हैं। प्रत्येक तत्व में जुड़ने वाला अंतिम इलेक्ट्रान एक *f* इलेक्ट्रान है इसलिए तत्व की ये दो श्रेणियाँ *f* ब्लाक तत्व कहलाती हैं। ये सभी धातु हैं। प्रत्येक श्रेणी में तत्व के गुण अधिक समान होते हैं।

5.4 गुणों में आवर्ती प्रवृतियाँ (Periodic Trend in Properties)

आवर्ती वर्गीकरण के ऊपर दिये गये वर्णन के आधार पर यह पता लगता है कि तत्वों के नाभिक पर आवेश के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रानिक विन्यास की नियमित आवर्तक (Periodic) पुनरावृति (repetition) होती है। तत्वों के रासायनिक गुणों में नियमित परिवर्तन भौतिक गुणों की आवर्तक प्रवृति से पहले देखे गये। इस खंड में कुछ प्रवृतियों का वर्णन करेंगे।

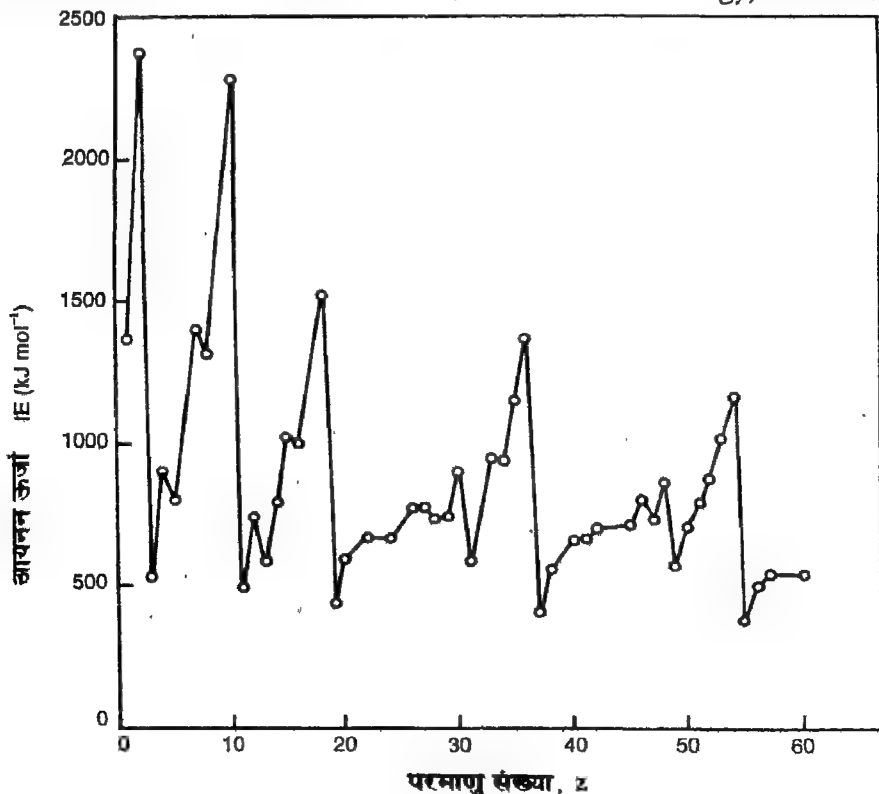
5.4.1. आयनन ऊर्जा (Ionisation Energy)

किसी तत्व की रासायनिक प्रवृत्ति उसके परमाणुओं की इलेक्ट्रान लेने अथवा देने की क्षमता पर निर्भर करती है। इन प्रवृतियों का एक मात्रात्मक मापन आयनन ऊर्जा अथवा इलेक्ट्रान बंधुता (Electron Affinity) है। आयनन ऊर्जा (IE) एक गैसीय परमाणु (M) की निम्नतम अवस्था में से एक इलेक्ट्रान निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा के रूप में परिभाषित की जाती है।



$$M(g) + IE \longrightarrow M^+(g) + e^-$$

आयनन ऊर्जा को $kJ\ mol^{-1}$ की इकाई में प्रदर्शित किया जाता है। उसी तत्व से दूसरा इलेक्ट्रान निकालने के लिये पहले इलेक्ट्रान की अपेक्षा अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है क्योंकि धनात्मक आवेश वाली जाति में से उदासीन परमाणु की अपेक्षा इलेक्ट्रान निकालना अधिक कठिन है। इसी प्रकार तीसरी आयनन ऊर्जा दूसरी की अपेक्षा अधिक होगी तथा इसी प्रकार आगे भी होता है। यदि आयनन ऊर्जा पद के बारे में कुछ न बताया जाये तो इसे पहली आयनन ऊर्जा (First Ionisation Energy) समझना चाहिये।

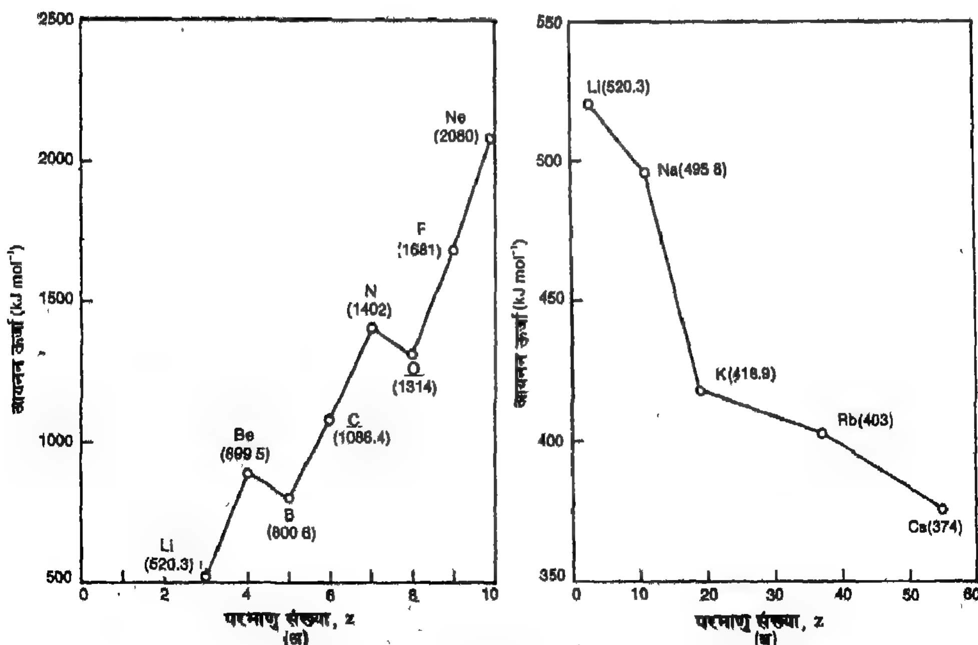


चित्र 5.2 *तत्वों की प्रथम आयनन ऊर्जा [(परमाणु संख्या (z) 1 से 60 तक]*

चित्र 5.2 परमाणु संख्या 60 तक के तत्वों की पहली आयनन ऊर्जा को प्रदर्शित करता है। यह सरलता से देखा जा सकता है कि किसी तत्त्व की आयनन ऊर्जा इसके इलेक्ट्रानिक विन्यास पर मुख्य रूप से निर्भर है अत: इनमें आवर्ता परिवर्तन (Periodic Variation) होते हैं। उत्कृष्ट गैसों में आयनन ऊर्जा अधिकतम हैं क्योंकि इनमें बंद इलेक्ट्रान कक्ष होते हैं। उत्कृष्ट गैसों की उच्च आयनन ऊर्जा उनकी अत्यंत कम रासायनिक क्रियाशीलता (Chemical Reactivity) के कारण होती है। इसी प्रकार क्षार धातुओं की उच्च क्रियाशीलता उनकी कम आयनन ऊर्जाओं के कारण होती है।

दूसरे आवर्त में आयनन ऊर्जा का परिवर्तन चित्र 5.3 (अ) में दर्शाया गया है। यद्यपि इसमें अनियमितता है, तब भी आयनन ऊर्जा लीथियम से निऑन तक बढ़ती है। वाह्य इलेक्ट्रान तथा नाभिक के बीच उपस्थिति, आन्तरिक कोशों में इलेक्ट्रान द्वारा नाभिक पर आवरण प्रभाव से इस प्रकृति को समझा जा सकता है। लीथियम से निऑन तक जाने में नाभिकीय आवेश + 3 से + 10 तक बढ़ता है। क्योंकि उत्तरोत्तर इलेक्ट्रान एक ही कोश में जाते हैं, अंदर के $1s$ इलेक्ट्रानों के कारण नामकीय आवेश पर बढ़ा हुआ आवरण प्रभाव अत्यन्त ही कम है और बढ़ा हुआ नाभिकीय आवेश आयनन ऊर्जा को आवर्त में बढ़ाता है।

किसी ग्रुप में आयनन ऊर्जा का परिवर्तन चित्र 5.3 (ब) में दर्शायी गयी है इस चित्र में क्षार धातुओं के आयनन ऊर्जा के मान भी दिये गये हैं। प्राय: ग्रुप के कालम में नीचे आने पर आयनन ऊर्जा घटती है। जैसे



चित्र 5.3 (अ) परमाणु संख्या के फलन के रूप में दूसरे आवर्त के तत्वों की प्रथम आयनन ऊर्जा (ब) परमाणु संख्या के फलन के रूप में क्षारीय धातुओं की (alkali metals) की प्रथम आयनन ऊर्जा

हम ग्रुप में नीचे आते हैं, बाहर निकलने वाला इलेक्ट्रान नाभिक से दूर होता जाता है तथा नाभिकीय आवेश पर अन्दर के कोशों के इलेक्ट्रानों द्वारा अधिक आवरण होता है। इसके फलस्वरूप ग्रुप में नीचे आने पर बाहरी इलेक्ट्रान का निकलना सरल हो जाता है।

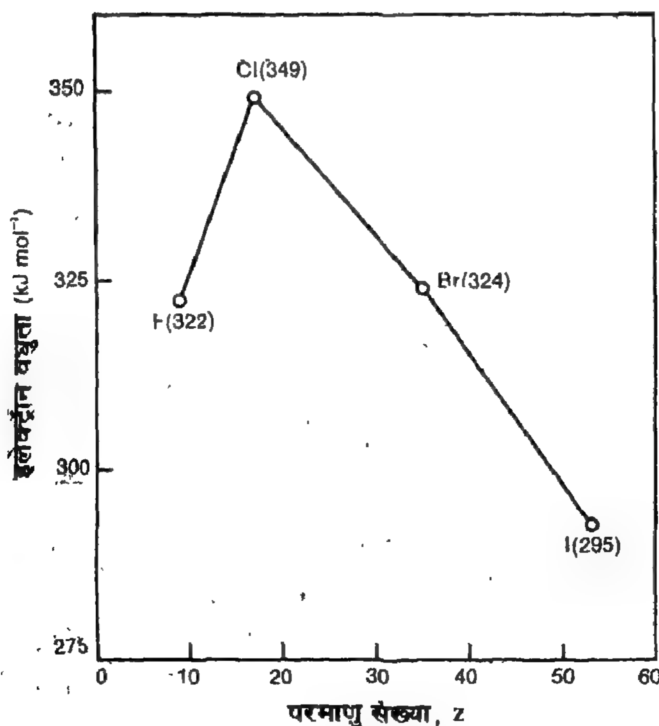
5.4.2. इलेक्ट्रान बंधुता (Electron Affinity)

जब एक उदासीन गैसीय परमाणु (A) में एक इलेक्ट्रान जोड़ा जाता है जिससे यह ऋणात्मक आयन में परिवर्तित हो सके, तो इस प्रक्रिया में होने वाले ऊर्जा के परिवर्तन को इलेक्ट्रान बंधुता के रूप में परिभाषित करते हैं। इसे निम्न समीकरण से निरूपित किया जाता है :



$$A(g) + e^- \longrightarrow A^-(g) + E.A.$$

इलेक्ट्रान बंधुता धनात्मक अथवा ऋणात्मक हो सकती हैं। जब एक परमाणु में एक इलेक्ट्रान जुड़ने से ऊर्जा निकलती है तो इलेक्ट्रान बंधुता धनात्मक होती है। यह ग्रुप 17 (हैलोजनों) के तत्वों पर लागू होता है। इन



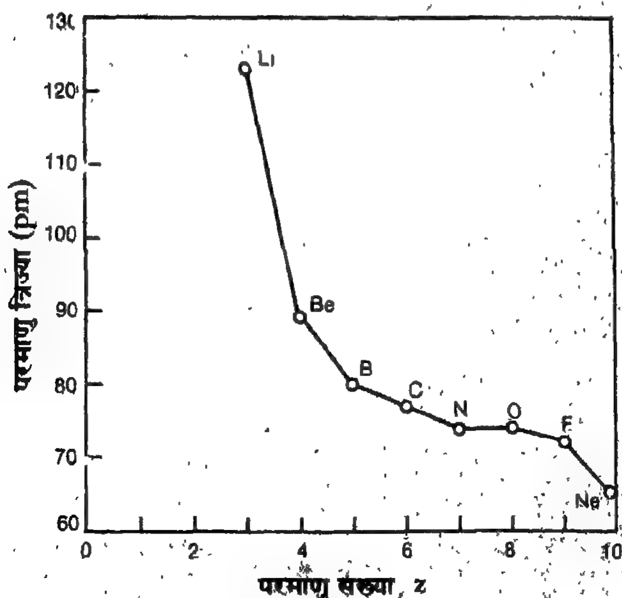
चित्र 5.4 *हैलोजनों की इलेक्ट्रान बन्धुता*

तत्वों की इलेक्ट्रान बंधुता अधिक होती है क्योंकि वे एक इलेक्ट्रान लेकर उत्कृष्ट गैस का स्थाई इलेक्ट्रान विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। हैलोजनों के इलेक्ट्रान बंधुता के मान चित्र 5.4 में दर्शाए गए हैं। सामान्यता ग्रुप में नीचे जाने पर इलेक्ट्रान बंधुता घटती है क्योंकि परमाणु का आमाप बढ़ता है तथा जोड़ा गया इलेक्ट्रान ऊँचे कोशों में जाता है। यह ध्यान दिया जाए कि फ्लोरीन की इलेक्ट्रान बंधुता सामान्य प्रवृति के अनुसार नहीं है। इस उदाहरण में कम आमाप का प्रभाव पूर्व उपस्थित इलेक्ट्रानों के प्रतिकर्षण द्वारा समाप्त हो जाता है।

सामान्यत: एक आवर्त में परमाणु संख्या के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रान बंधुता बढ़ती है यह क्रम परमाणु आमाप के घटने के समांतर है (खंड 5.4.3.)। एक छोटे परमाणु में इलेक्ट्रान जोड़ना सरल है क्योंकि जोड़ा गया इलेक्ट्रान घनात्मक आवेश वाली नाभिक के अधिक निकट होगा।

5.4.3. परमाणु त्रिज्याएं (Atomic Radius)

किसी परमाणु अथवा इसके आयन का यथार्थ आमाप निर्धारित करना कठिन है। परमाण्वीय आमाप का अनुमान लगाने के लिए परमाणुओं की संयुक्त अवस्था (Combined state) में उनके बीच की दूरी को ज्ञात किया जाता है। अधात्विक परमाणुओं के लिए एक सहसंयोजक बंध से जुड़े परमाणु की त्रिज्या को निर्दिष्ट करने के लिए प्राय: परमाणु त्रिज्या पद का प्रयोग होता है। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन के अणु में बंध की दूरी 74 pm है तथा इस दूरी के आधे (37 pm) को हाइड्रोजन की परमाणु त्रिज्या मानते हैं। धातुओं के लिये परमाणु त्रिज्या धात्विक जालक में आयनों को दूर करने वाले अंतर-नाभिकीय दूरी का आधा माना जाता है। चित्र 5.5 में दिए गये आंकडे बताते हैं कि परमाणु त्रिज्या प्राय: आवर्त सारणी में ऊपर से नीचे तक बढ़ता है

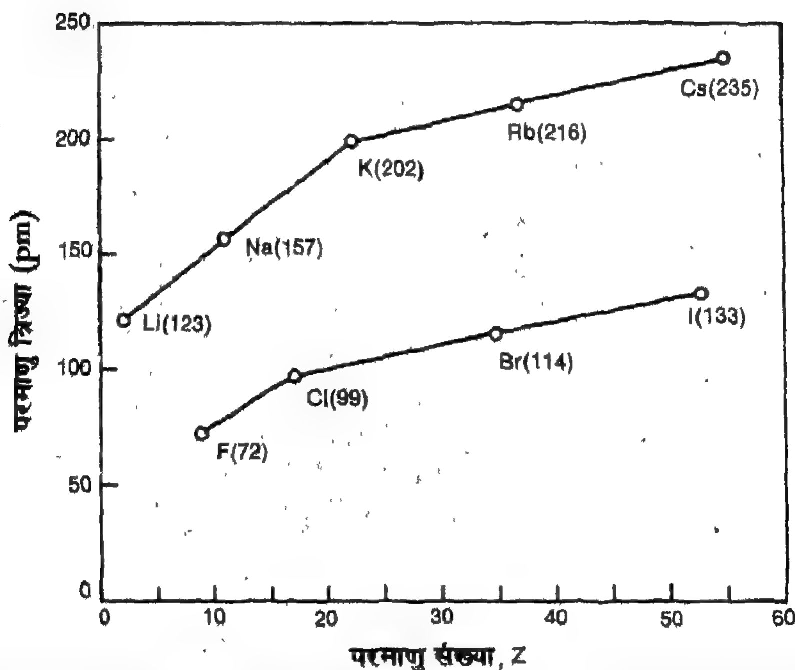


चित्र 5.5 (अ) दूसरे आवर्त में परमाणु त्रिज्या का परमाणु संख्या के साथ परिवर्तन

तथा बाएं से दाये की ओर जाने में घटता है। नाभिकीय आवेश के बढ़ने से इलेक्ट्रान अधिक आकर्षित होते हैं तथा परमाणु आमाप घटता है। यद्यपि ग्रुप में नीचे जाने पर नाभिकीय आवेश बढ़ता है, इसका प्रभाव इलेक्ट्रानों के नए कोश की उपस्थिति से समाप्त हो जाता है तथा इसलिए परमाणु त्रिज्या बढ़ती है।

5.4.4. संयोजकता (Valency)

तत्वों की आवर्त प्रवृत्ति दिखाने वाला एक अनिवार्य गुण उनकी संयोजकता है। मेडलीफ ने अपनी बनाई गई आवर्त सारणी में ग्रुपों को परिभाषित करने के लिए तत्वों से बने यौगिकों के सूत्रो का प्रयोग किया।



चित्र 5.5 (ब) क्षारीय धातुओं एवं हैलोजनों के लिए परमाणु संख्या z के साथ परमाणु त्रिज्या का परिवर्तन।

संयोजकता को कई प्रकार से परिभाषित किया जाता है। तत्व से बने यौगिकों के सूत्र इसकी संयोजकता से जुड़े हैं। निरूपक तत्वों (Representative Elements) की संयोजकता प्राय: बाहरी कक्षकों में इलेक्ट्रानों की संख्या के तुल्य है अथवा 8 में से बाहरी इलेक्ट्रानों की संख्या घटाने पर प्राप्त मान के तुल्य है। कुछ उदाहरण सारणी 5.2 में दिखाये गये हैं। इस नियम के कुछ अपवाद हैं परंतु हम उन पर अभी ध्यान नहीं देंगे।

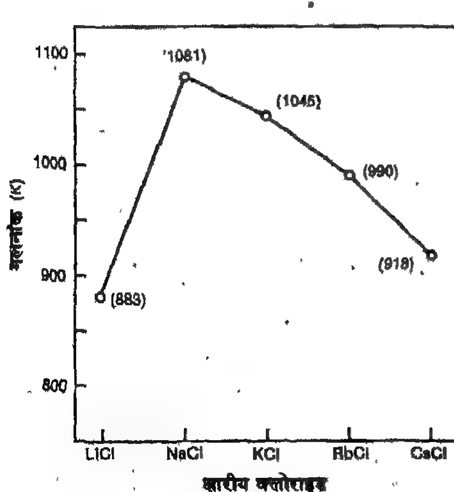
सारणी 5.2

तत्वों के संयोजकता की आवर्ती प्रवृति उनके यौगिकों के सूत्रों से प्रदर्शित होती है।

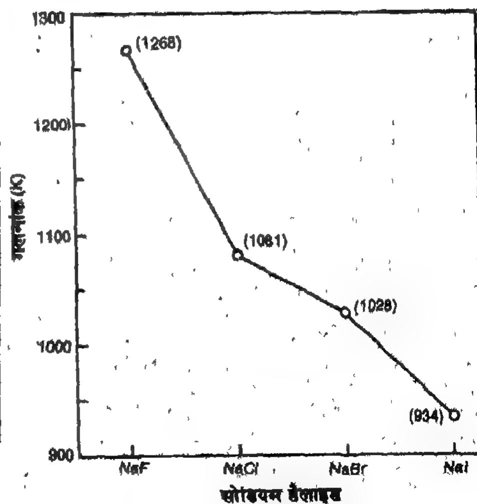
ग्रुप	*1*	*2*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*
यौगिकों के सूत्र							
	HCl	$BeCl_2$	BCl_3	CH_4	NH_3	H_2O	HF
	H_2O	$CaCl_2$	Al_2O_3	CO_2	P_2O_5	H_2S	HCl
	LiCl	CaO	$AlCl_3$	SiO_2	PCl_3	SF_6	Cl_2O_7
	Li_2O	SrO	$InCl_3$	SnO_2	PCl_5	CS_2	NaBr
	NaCl	BaO	$TlCl_3$	PbO_2	$SbCl_3$	H_2Se	KI

5.4.5. क्षार तथा क्षारीय मृदा धातुओं के हैलाइडों, हाइड्राक्साइडों तथा सल्फेटों के गुण : (Properties of Halides, Hydroxides, Sulphates of Alkali and Alkaline Earth Metals)

आवर्त सारणी के एक ग्रुप में अनेक यौगिकों के गुणों में आवर्त परिवर्तन पाये जाते हैं। हम इन प्रवृतियों को कुछ उदाहरणों से समझाएंगे। यदि हम क्षार धातुओं के हैलाइडों के गलनांकों के बारे में विचार करें तो वे निम्न



चित्र 5.6 (अ) क्षारीय धातुओं के क्लोराइड के गलनांक



(ब) सोडियम हैलाइडों के गलनांक

क्रम से घटते हैं फ्लोराइड > क्लोराइड > ब्रोमाइड > आयोडाइड। लीथियम हैलाइडों के गलनांक सोडियम हैलाइडों से कम हैं तथा इसके पश्चात वे सोडियम से नीचे सीजियम तक घटते जाते हैं (इसके एक अथवा दो अपवाद मिलते हैं)। चित्र 5.6 में क्षार धातुओं के क्लोराइडों तथा सोडियम हैलाइडों M X (X = F, Cl, Br अथवा I) के गलनांकों की प्रवृति दिखाई गई है।

अब हम क्षार धातुओं के कार्बोनेटों तथा हाइड्रोजन कार्बोनेटों के पानी में 298 K पर विलेयता के बारे में विचार करेंगे। लीथियम से सीजियम तक नीचे जाने में विलेयता बढ़ती है, जैसे सारणी 5.3 में दिखाया गया है।

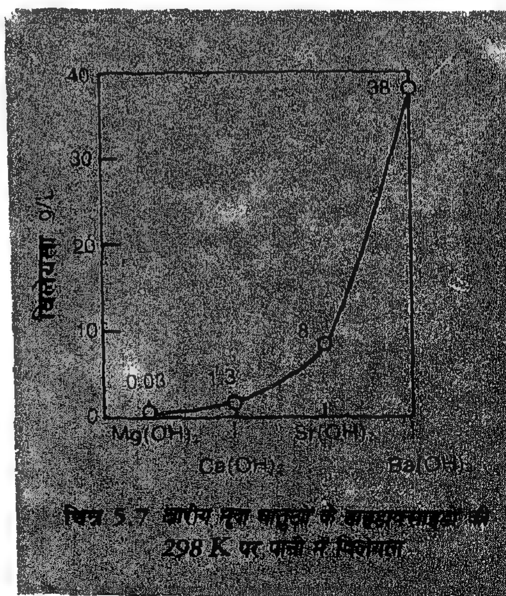
सारणी 5.3

क्षार धातु के हाइड्रोजन कार्बोनेटों ($MHCO_3$) तथा कार्बोनेटों (M_2CO_3) की पानी में 298 K पर विलेयता

क्षार धातु	विलेयता, भार % $MHCO_3$	M_2CO_3
Li	5[a]	1.3
Na	9.4	22.5
K	26.6	52.9
Rb	53.7[b]	70
Cs	67.8[b]	74

a 286 K पर, b 293 K पर

क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों के गुणों में एक समान परिवर्तन होता है। ग्रुप में नीचे जाने पर उनकी क्षारकता तथा पानी में विलेयता बढ़ती है। $Be(OH)_2$ उभयधर्मी है, $Mg(OH)_2$ दुर्बल क्षारक है, $Ca(OH)_2$ तथा $Sr(OH)_2$ मध्यम प्रबल क्षारक हैं तथा बेरियम हाइड्रॉक्साइड लगभग धातु हाइड्रॉक्साइडों के समान ही प्रबल क्षार है। Mg, Ca, Sr तथा Ba के हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता चित्र 5.7 में दिखाई गई है। हाइड्रॉक्साइडों के विपरीत, क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फेटों की विलेयता ग्रुप में नीचे जाने पर घटती है। मैग्नीशियम सल्फेट पानी में विलेय है, $CaSO_4$ कम विलेय है तथा $SrSO_4$ तथा $BaSO_4$ अविलेय हैं (आप Ba^{2+} आयन के गुणात्मक विश्लेषण के परीक्षण को याद करें)।



चित्र 5.7 क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों की 298 K पर पानी में विलेयता

अभ्यास

5.1 आवर्त सारणी में तत्वों के वर्गीकरण के लिये मेंडलीफ ने किस गुण का प्रयोग किया ?

5.2 आधुनिक "आवर्त नियम" का वर्णन कीजिए ?

5.3 आयनन ऊर्जा तथा इलेक्ट्रान बंधुता की व्याख्या कीजिए ?

5.4 Li, K, Ca, S तथा Kr तत्वों में से किसकी प्रथम आयनन ऊर्जा सबसे कम है ? किसकी प्रथम आयनन ऊर्जा सबसे अधिक है ?

5.5 दूसरे आवर्त में Li से Ne तक के तत्वों में से निम्न प्रकार के तत्व चुनिए :
(अ) अधिकतम प्रथम आयनन ऊर्जा वाला
(ब) उच्चतम विद्युत ऋणात्मकता वाला
(स) अधिकतम परमाणु त्रिज्या वाला
(द) सबसे अधिक सक्रिय अधातु
(ड) सबसे अधिक सक्रिय धातु

5.6 तत्वों के निम्न जोड़ों में से आप किसे कम प्रथम आयनन ऊर्जा वाला मानेंगे। अपने उत्तर को स्पष्ट करें।
अ. Cl अथवा F   ब. Cl अथवा S   स. K अथवा Ar   द. Kr अथवा Xe

5.7 आवर्त सारणी के दिए गए आवर्त में बायें से दाहिने ओर जाने में प्रथम आयनन ऊर्जा क्यों बढ़ता है ?

5.8 निम्न तत्वों के जोड़ों में से किसकी अधिक इलेक्ट्रान बंधुता है ?
(i) N अथवा O (ii) F अथवा Cl
अपने उत्तर को स्पष्ट कीजिए।

5.9 निम्न तत्वों के घनत्व से Cs के घनत्व की प्रागुक्ति करें:

K 0.86 g/cm^3,	Ca 1.548 g/cm^3,	Sc 2.991 g/cm^3,
Rb 1.532 g/cm^3,	Sr 2.68 g/cm^3,	Y 4.34 g/cm^3,
Cs?	Ba 3.51 g/cm^3,	La 6.16 g/cm^3

5.10 इस तथ्य का कारण बताइये कि चौथे आवर्त में आठ के जगह पर अठारह तत्व रहते हैं।

5.11 उस जाति (Speciess) का सूत्र बताइये जो निम्न परमाणुओं अथवा आयनों के समइलेक्ट्रानी (Isoelectronic) है।
(i) Ne (ii) Cl^- (iii) Ca^{2+} (iv) Rb^+

5.12 किसी निरूपक तत्व (Representative Element) की संयोजकता या तो संयोजकता इलेक्ट्रानों की संख्या के समान है अथवा 8 में से यह संख्या घटाने के तुल्य है। इस नियम का क्या आधार है ?

5.13 परमाणु आमाप (Atomic Size) किसी ग्रुप अथवा आवर्त में कैसे परिवर्तित होते हैं। इन परिवर्तनों के कारण बताए।

5.14 निम्न जोड़ों में से किन का आमाप अधिक होगा ? अपने उत्तर को स्पष्ट करें।

(i) K अथवा K^+

(ii) Br अथवा Br^-

(iii) O^- अथवा F^-

(iv) Li^+ अथवा Na^+

(v) P अथवा As

(vi) Na^+ अथवा Mg^{2+}

5.15 लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड (Lanthanide and Actinide) आवर्त सारणी में नीचे अलग पंक्तियों में रखे गए हैं। इस व्यवस्था का कारण बताएं।

5.16 तत्व, Z = 107 तथा Z = 109 हाल ही में बनाये गये हैं, तत्व Z = 108 अब तक नहीं बनाया जा सका। उन ग्रूपों को अंकित करें जिनमें आप इन तत्वों को रखेंगे।

5.17 *s, p, d* तथा *f* ब्लाकों के तत्वों के अभिलक्षणिक गुण धर्म बताएं।

5.18 कुछ तत्व जो रोमन संख्याओं से प्रदर्शित किए गए हैं उनकी पहली (IE_1) तथा दूसरी (IE_2) आयनन ऊर्जा (Ionisation Energies) नीचे दिखाई गई है :

	IE_1	IE_2
(i)	2372	5251
(ii)	520	7300
(iii)	900	1760
(iv)	1680	3380

ऊपर दिये गये तत्वों में से कौन सा,

(i) सक्रिय धातु है,

(ii) सक्रिय अधातु है,

(iii) उत्कृष्ट गैस है,

(iv) वह धातु है जो स्थाई द्विआधारी हैलाइड बनाता है जिसका सूत्र, AX_2(X = हेलोजन) है।

एकक : छः

बंधन तथा आण्विक संरचना

(BONDING AND MOLECULAR STRUCTURE)

"युग्म रखने पर साझा करेंगे"

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे—

- *निम्नलिखित की व्याख्या:*
  अष्टक नियम (Octet Rule), आयनिक बंध (Ionic Bond), सहसंयोजक बंध (Covalent Bond), उप सहसंयोजक बंध (Coordinate Covalent Bond), हाइड्रोजन बंध (Hydrogen Bond), एकल बंध (Single Bond), द्विबंध (Double Bond), त्रिबंध (Triple Bond), ध्रुवीय अणु (Polar Molecule);
- सरल अणुओं की लूइस-संरचना लिखना;
- निम्न सिद्धांतों के आधार पर सरल अणुओं की आकृतियों की व्याख्या;
  (i) संयोजक कोश का इलेक्ट्रॉन-युगल प्रतिकर्षण सिद्धांत (Valence Shell Electron Repulsion Theory) तथा
  (ii) आर्बिटल-अतिव्यापन प्रतिरूप (Orbital Overlap Model)।

हम पहले ही पढ़ चुके हैं कि परमाणुओं का समूह जो अभिलक्षणिक गुण (Characteristic Properties) प्रदर्शित करता है, अणु कहलाता है। अणुओं के कुछ गुण बिना इलेक्ट्रानिक-संरचना की सहायता से समझे जा सकते हैं। उदाहरण स्वरूप, अणु में विभिन्न परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या (मूलानुपाती सूत्र), उसमें विभिन्न परमाणुओं की वास्तविक संख्या (अणु सूत्र) तथा परमाणुओं की व्यवस्था (संरचनात्मक सूत्र) को केवल रासायनिक विश्लेषण और रासायनिक प्रकृति की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है परंतु अणुओं के कई अन्य रोचक गुणों को समझने के लिए उनके इलेक्ट्रॉनिक-संरचना (Electronic Structure) का ज्ञान होना आवश्यक है। उदाहरण के रूप में हाइड्रोजन अणु को लिया जा सकता है जिसमें दो परमाणु होते हैं। हम जानना चाहेंगें कि इस अणु में दो परमाणुओं को किस प्रकार का बल एक साथ संयुक्त करता है। हम यह भी जानना चाहेंगे कि H_3, H_4, H_5 सदृश अणु क्यों नहीं बनते हैं ? अणुओं की निश्चित आकृतियां होती हैं जैसे जल का अणु (H_2O) कोणीय होता है, जबकि मेथेन (CH_4) का अणु चतुष्फलकीय (Tetrahedral) और इसी प्रकार कई अन्य उदाहरण दिए जा सकते हैं। आण्विक-आकृति (Molecular Shape) यौगिक के भौतिक तथा रासायनिक गुणों को अत्यधिक प्रभावित करती है। जल अणु (H_2O) के कोणीय न होकर रैखिक होने की दशा में उसके गुण उन गुणों जिनको हम जानते हैं, से काफी भिन्न होते हैं। अतः उन कारणों को समझना आवश्यक है जो अणुओं की आकृति तथा ज्यामिति निश्चित करते हैं।

6.1 रासायनिक बंध तथा लूइस-संरचना (Chemical Bond and Lewis Structure)

यदि हम NaCl तथा Cl_2 सदृश यौगिकों का उदाहरण लें तो प्रश्न उठता है कि इन यौगिकों में परमाणु किस प्रकार बंधित है । साधारणतः हम कहते हैं कि अणु में परमाणुओं के मध्य रासायनिक बंध (Chemical Bond) उपस्थित रहता है। दूसरे शब्दों में परमाणुओं के मध्य उपस्थित आकर्षण-बल को रासायनिक बंध कहते हैं। बंधित परमाणु-समूह का व्यवहार पृथक्कृत परमाणुओं के व्यवहार से अत्यधिक भिन्न होता है। उदाहरणतः दो पृथक H परमाणुओं व एक O परमाणु का व्यवहार H_2O अणु जिसमें रासायनिक बंध अर्थात् प्रबल आकर्षण बल से एक साथ बंधे होते हैं, से पूर्णतः भिन्न होता है।

इलेक्ट्रॉनों व नाभिक के मध्य उपस्थित वैद्युतीय आकर्षण बल के फलस्वरूप ही अणु का निर्माण होता है। परंतु परमाणु के सभी इलेक्ट्रान अणु की रचना में भाग नहीं लेते हैं। आंतरिक कोष में उपस्थित इलेक्ट्रॉन परिरक्षित रहने के कारण अणु-रचना में भाग नहीं ले पाते हैं। वास्तव में वाह्य कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन ही रासायनिक बंध निर्माण में भाग लेते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों को संयोजकता इलेक्ट्रॉन कहते हैं। प्रसिद्ध अमेरिकी रसायनज्ञ, गिलबर्ट न्यूटन लूइस ने परमाणु में उपस्थित संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को प्रदर्शित करने के लिए सरल चिन्हों या प्रतीकों का प्रयोग किया। ये प्रतीक केवल वाह्य कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन प्रदर्शित करते हैं, इन्हें इलेक्ट्रॉन बिंदु-प्रतीक अथवा लूइस प्रतीक (Electron Dot Symbols or Lewis Symbols) कहते हैं। परमाणु की वाहय कोश में उपस्थित इलेक्ट्रानों को प्रदर्शित करने के लिए उस तत्व का प्रतीक लिखकर उसके चारों ओर उतने ही बिंदु लगा देते हैं (जितने इलेक्ट्रॉन उसकी वाहय कोश में उपस्थित रहते हैं)। लूइस-प्रतीकों के कुछ उदाहरण निम्न हैं :



उपरोक्त प्रतीकों से काफी जानकारी मिलती है। इलेक्ट्रॉन बिंदुओं की संख्या वाह्य कोश इलेक्ट्रॉनों के समान होती है। Li, Be, B तथा C के लिए यह सख्या तत्व की संयोजकता के तुल्य है। स्पष्ट है कि लीथियम एकल-संयोजक (Monovalent), बेरिलियम (Beryllium) द्विसंयोजक (Divalent), बोरॉन त्रि-संयोजक (Trivalent) तथा कार्बन चतु: संयोजक (Tetravalent) है। परंतु नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लुओरीन व निऑन की सामान्य संयोजकता क्रमश: 3, 2, 1 व 0 हैं। इसका अर्थ यह हुआ कि इन तत्वों की सामान्य संयोजकता लूईस संकेत से अथवा 8 में से इलेक्ट्रॉन-बिंदुओं की संख्या घटा कर प्राप्त की जा सकती है। संक्षेप में किसी तत्व की संयोजकता या तो लूइस-प्रतीक में प्रदर्शित बिंदुओं की संख्या के तुल्य होती है अथवा 8 में से बिंदुओं की संख्या घटाने पर प्राप्त होती है।

अष्टक नियम *(Octet Rule)* ; निऑन व आर्गन एक परमाण्विक (Mono Atomic) है तथा वे कोई यौगिक नहीं बनाते हैं। इन दोनों ही परमाणुओं के संयोजकता-कोशों में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि संयोजकता कोश में आठ इलेक्ट्रॉन होने की दशा में वह विशेष रूप से स्थायी हो जाता है। इस आधार पर लूइस ने अष्टक-नियम प्रतिपादित किया जिसके अनुसार कोई परमाणु अणु का निर्माण करते समय इलेक्ट्रॉन त्याग कर अथवा प्राप्त कर अथवा सहभाजित कर यह प्रयत्न करता है कि उसके वाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन हो जाएं। अनेक परिस्थितियों में तत्वों की सामान्य संयोजकता अष्टक नियम के आधार पर समझी जा सकती है।

इलेक्ट्रान की प्राप्ति और त्याग. Gain and Loss of Electrons (आयनन बन्ध Ionic Bond) : किसी परमाणु के वाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन से कम होने की दशा में वह अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने का प्रयत्न करता है। अथवा वाह्यतम-कोश में स्थित समस्त इलेक्ट्रॉनों को त्याग कर भी वह अष्टक प्राप्त कर सकता है। उदाहरणत: क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉन विन्यास 2, 8, 7 है। अत: तृतीय कोश अर्थात् वाह्यतम कोश में एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर यह अष्टक पूर्ण कर सकता है। दूसरी ओर सोडियम परमाणु, जिसका इलेक्ट्रॉन-विन्यास 2, 8, 7 है, एक इलेक्ट्रॉन त्याग कर द्वितीय कोश में अष्टक प्राप्त कर सकता है। अब हम सोडियम व क्लोरीन के मध्य अभिक्रिया के फलस्वरूप सोडियम क्लोराइड के निर्माण को समझ सकते हैं। प्रत्येक सोडियम परमाणु एक इलेक्ट्रॉन त्याग कर सोडियम आयन, Na^+ में परिवर्तित हो जाता है, जबकि प्रत्येक क्लोरीन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर क्लोराइड आयन, Cl^- बनाता है। लूइस संरचनाओं के रूप में यह अभिक्रिया निम्न प्रकार लिखी जा सकती है :



$$Na + Cl \longrightarrow (Na^+)(Cl^-)$$

विपरीत आवेश होने के कारण सोडियम व क्लोराइड आयनों के मध्य आकर्षण बल उत्पन्न हो जाता है। ठोस सोडियम क्लोराइड, NaCl में Na^+ तथा Cl^- आयन व्यवस्थित रहते हैं जो स्थिर वैद्युत आकर्षण के कारण आपस में जुड़े होते हैं। विपरीत-आवेश वाले आयनों के मध्य उपस्थित स्थिर-वैद्युत बल (Electrostatic Force) **आयनिक बंध** (Ionic Bond) कहलाता है।

ठोस सोडियम क्लोराइड का सूत्र NaCl अथवा $Na^+ Cl^-$ (देखें एकक 3) लिखा जा सकता है। वास्तव में यह मूलानुपाती सूत्र होता है। इस दशा में आण्विक सूत्र का प्रश्न ही नहीं उठता क्योंकि

ठोस आयनिक यौगिक में अणु नहीं होते हैं। आयनिक यौगिक बनाने वाले तत्त्वों की संयोजकता ज्ञात होने पर यौगिक का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात किया जा सकता है। किसी परमाणु द्वारा धनायन बनाने के लिए जितने इलेक्ट्रॉन त्यागे जाते हैं अथवा ऋणायन बनाने के लिए जितने इलेक्ट्रॉन ग्रहण किए जाते हैं, वही संख्या उसकी संयोजकता होती है। संक्षेप में आयन पर उपस्थित आवेश की संख्या ही तत्व की संयोजकता होती है

मुख्य वर्ग के तत्त्वों के सामान्य एक-परमाण्विक आयन नीचे दिए गए हैं :

1	2	13	14	15	16	17
Li^+	Be^{2+}			N^{3-}	O^{2-}	F^-
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
K^+	Ca^{2+}					
Rb^+	Sr^{2+}					Br^-
Cs^+	Ba^{2+}					I^-

उदाहरण 6.1

निम्न में से तत्वों के युग्म द्वारा निर्मित आयनिक यौगिक का मूलानुपाती सूत्र लूइस संरचना लिखिये :

हल

आयनों पर उपस्थित आवेशों की सहायता से यौगिक में धनायनों व ऋणायनों की संख्या ज्ञात की जा सकती है। इससे मूलानुपाती सूत्र (Empirical Formula) प्राप्त होता है। इसकी सहायता से लूइस संरचना आसानी से लिखी जा सकती है।

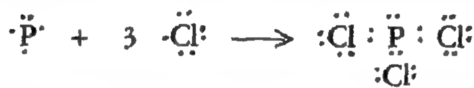
आयन	*सूत्र*	*लूइस संरचना*
K^+, O^{2-}	K_2O	$(K^+)_2\ (:\ddot{O}:^{2-})$
Ca^{2+}, Cl^-	$CaCl_2$	$(Ca^{2+})\ (:\ddot{Cl}:^-)_2$
Na^+, S^{2-}	Na_2S	$(Na^+)_2\ (:\ddot{S}:^{2-})$
Al^{3+}, F^-	AlF_3	$(Al^{3+})\ (:\ddot{F}:^-)_3$
Na^+, P^{3-}	Na_3P	$(Na^+)_3\ (:\ddot{P}:)^{3-}$

इलेक्ट्रॉनों की साझेदारी (सहसंयोजक बंध) (Covalent Bond) : इलेक्ट्रॉनों के त्याग अथवा ग्रहण करने के फलस्वरूप बनी स्थायी अष्टक के आधार पर आयनिक यौगिकों का निर्माण समझाया जा सकता है। आयनिक यौगिक भिन्न परमाणुओं द्वारा निर्मित होते हैं। परंतु ऐसे अनेक यौगिक हैं जिनका निर्माण समान परमाणु संयुक्त होकर करते हैं, जैसे Cl_2 जहां स्पष्ट है कि इन यौगिकों में इलेक्ट्रानों का त्याग अथवा

ग्रहण करना संभव नहीं है। अतः लूइस ने प्रस्तावित किया कि Cl_2 सदृश यौगिकों में अष्टक का निर्माण इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा होता है :



उपरोक्त संरचना से स्पष्ट है कि सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म (Shared Pair) दोनों ही परमाणुओं के अष्टक पूर्ण करने में सहायता देता है। अब एक अन्य उदाहरण लेते हैं, PCl_3। फास्फोरस परमाणु में पाँच संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं। यह तीन क्लोरीन परमाणुओं से तीन इलेक्ट्रान ग्रहण कर सकता है:

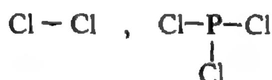


इस यौगिक में भी सहभाजन द्वारा प्रत्येक परमाणु अपना अष्टक पूर्ण कर लेता है।

जब दो परमाणु एक इलेक्ट्रॉन-युग्म सहभाजित करते हैं तो उनके मध्य सहसंयोजक बंध (Covalent bond) बनता है। Cl_2 अणु में एक सहसंयोजक बंध है जबकि PCl_3 में तीन सहसंयोजक बंध उपस्थित हैं। संरचना को सरल करने के लिए सहसंयोजक बंध दोनों परमाणुओं के मध्य एक रेखा द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। अतः Cl_2 व PCl_3 निम्न प्रकार लिखे जाते हैं :



उपर्युक्त संरचनाओं में उन संयोजकता-इलेक्ट्रॉनों को भी दिखाया गया है जो बंधन (अर्थात् सहभाजन) में भाग नहीं लेते। इन इलेक्ट्रॉनों को अनाबंधी-युग्म (Non-Bonding Pair), एकांकी-युग्म (Lone Pair) या असहभाजित-युग्म (Unshared Pair) कहते हैं। उपर्युक्त दोनों उदाहरणों में प्रत्येक क्लोरीन के पास तीन एकांकी-युग्म हैं। PCl_3 में फास्फोरस के पास एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म है। जब बंधों को रेखाओं द्वारा प्रदर्शित करते हैं तो साधारणतः एकाकी युग्मों को नहीं लिखते। अतः Cl_2 व PCl_3 को केवल निम्न प्रकार लिखते हैं :



बहु बंध (Multiple Bond) : अब CO_2 अणु पर विचार करते हैं। कार्बन में चार संयोजक इलेक्ट्रॉन हैं जबकि ऑक्सीजन परमाणु में छः इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं। अतः इस दशा में ऐसी लूइस संरचना संभव नहीं है जिसमें केवल एक इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजन हो। परंतु दो इलेक्ट्रॉन-युग्मों का सहभाजन करने पर अष्टक-नियम का पालन हो जाता है :



सहभाजित दो इलेक्ट्रॉन-युग्मों को दो रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :



इस प्रकार के बंध को द्वि बंध (Double Bond) कहते हैं। इसी प्रकार हम देखते हैं कि N_2 अणु में अष्टक नियम के अनुसार तीन इलेक्ट्रॉन-युग्म सहभाजित होते हैं :



अत: N_2 अणु को निम्न प्रकार लिखते हैं :



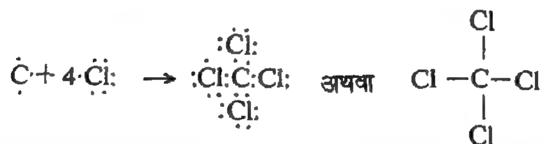
यह एक त्रि-बंध (Triple Bond) का उदाहरण है।

उदाहरण 6.2

कार्बन टेट्राक्लोराइड (CCl_4) रंगहीन द्रव तथा तेलों तथा ग्रीज (Grease) के लिए एक अच्छा विलायक है। इसकी लूइस संरचना लिखिए।

हल

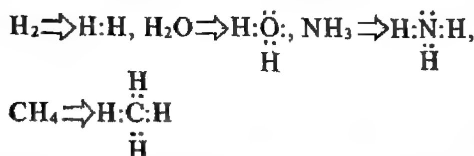
कार्बन (जो कि आवर्त सारणी के 14वें समूह में स्थित है) का लूइस प्रतीक ·Ċ· है। अत: इसको अपना अष्टक पूर्ण करने के लिए चार इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता है। क्लोरीन आवर्त सारणी के 17वें समूह में है तथा इसको अपना अष्टक पूरा करने के लिए केवल एक इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता है। इसका लूइस प्रतीक :Cl· है। इससे स्पष्ट है कि चार क्लोरीन परमाणु एक कार्बन के साथ चार इलेक्ट्रॉन युग्मों को सहभाजित कर सकते हैं जिसके फलस्वरूप सभी परमाणुओं के अष्टक पूर्ण हो जाते हैं। इसको निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :



अष्टक नियम के अपवाद (Exception to the Octet Rule) : यद्यपि अष्टक नियम अनेक संरचनाओं को स्पष्ट करने में अत्यधिक उपयोगी है। फिर भी इसके कई अपवाद हैं। यहां पर तीन प्रकार के अपवादों पर विचार करेंगे।

हाइड्रोजन परमाणु के प्रथम संयोजक -कोश में केवल एक इलेक्ट्रॉन ($n = 1$) है। अत: इस कोश को पूरा करने के लिए केवल एक इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होती है। इस प्रकार पूर्ण कोश (Complete Shell) की संरचना उत्कृष्ट गैस हीलियम के समान है। अत: स्थायी संरचना प्राप्त करने के लिए यहां पर

अष्टक की आवश्यकता नहीं है। अतः इस आधार पर हाइड्रोजन युक्त अणुओं की लूइस संरचना आसानी से लिखी जा सकती है। हाइड्रोजन युक्त कुछ अणुओं की लूइस संरचना नीचे दिखाई गई है :



अष्टक नियम के अनुसार 1, 2 व 13 वें समूह में स्थित तत्व सहसंयोजक यौगिक नहीं बना सकते हैं, क्योंकि इनके संयोजक-कोश में चार से कम इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः ये इलेक्ट्रॉन-सहभाजन द्वारा अष्टक पूर्ण नहीं कर सकते। परंतु यह धारणा गलत है क्योंकि इन समूहों के कुछ तत्व सहसंयोजक यौगिक बनाते हैं। बोरॉन हैलाइड (BF_3, BCl_3) ऐसे यौगिकों के उदाहरण हैं जिनमें सहसंयोजक बंध तो है, परंतु अष्टक पूर्ण नहीं है (बोरॉन के चारों ओर केवल छः इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं)।



अष्टक नियम का तीसरा अपवाद उन तत्वों के यौगिकों में दिखाई देता है जिनके संयोजक कोश में आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन रहते हैं। PF_5 तथा SF_6 ऐसे दो उदाहरण हैं जिनमें फास्फोरस व सल्फर के चारों ओर क्रमशः 10 तथा 12 इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं।

6.2 अणुओं की आकृतियां (Shapes of Molecules)

अणु ज्यामितीय प्रतिरूप प्रदर्शित करते हैं जो परिवर्तनशील तथा कलात्मक हैं जैसे लम्बी, गोलाकार, सपाट तथा कुंडलीनुमा इत्यादि। इसके अतिरिक्त अणुओं की आकृतियां रैखिक, त्रिभुजीय, वर्गसमतली, पिरैमिडी, अष्टफलकीय तथा अन्य कई प्रकार की भी होती हैं। वास्तव में यौगिक के अनेक भौतिक व रासायनिक गुण उसके अणुओं की आकृतियों पर निर्भर करते हैं। यहाँ पर जल का उदाहरण दिया जा सकता है जिसके कुछ विशिष्ट गुण उसके अणु के कोणीय आकृति के कारण हैं। जल-अणु के रैखिक होने की दशा में ये गुण काफी भिन्न होते। इसी प्रकार जैविक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण डी.एन.ए. (DNA) के कई भौतिक व रासायनिक गुण उसके अणु की द्वि-कुंडलीय संरचना के कारण हैं। अब प्रश्न उठता है कि किसी अणु के परमाणु एक निश्चित ज्यामितीय रूप में क्यों व्यवस्थित रहते हैं ?

हम देख चुके हैं कि यौगिकों में आयनिक बंध स्थिर-वैद्युत आकर्षण के कारण बनते हैं। कूलॉम-बल दिशाहीन (अदैशिक) होता है, *अर्थात् दो आवेशों के मध्य आकर्षण की मात्रा उनके मध्य अंतर पर तो निर्भर करती है, परंतु दिशा पर नहीं।* अतः आयनिक-क्रिस्टल की संरचना आयनों के आपेक्षिक आकार पर आधारित होती है। परंतु सहसंयोजक बंध दैशिक (Directional) होते हैं। अतः सहसंयोजक यौगिक की

आकृति सहसंयोजक बंधों की दिशा पर निर्भर करती है।

आण्विक ज्यामिति ज्ञात करना प्रायोगिक विज्ञान का एक रोचक क्षेत्र है। परमाणुओं के मध्य दूरी व कोण ज्ञात करने की अनेक विधियां विकसित कर ली गई हैं। यहां पर इन विधियों का विस्तृत वर्णन करना संभव नहीं है। परंतु संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR Theory) के कुछ आधारभूत नियमों का समझना आवश्यक है क्योंकि इसकी सहायता से यह समझा जा सकता है कि अणुओं की *विशिष्ट आकृतियां क्यों होती हैं।*

6.2.1 संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR Theory)

इस सिद्धांत के अनुसार किसी अणु में परमाणु के चारो ओर बंधों की दिशा उस परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन-युग्मों (आबंधी व अनाबंधी, bonding and non-bonding) की कुल संख्या पर निर्भर करता है। क्योंकि इलेक्ट्रॉन-युग्म एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं इसलिए अणु वह ज्यामिति विन्यास (Geometrical Arrangement) प्राप्त करने का प्रयत्न करता है जिसमें इलेक्ट्रॉन-युग्मों के मध्य अधिकतम अंतर हो। हम यह देखने का प्रयत्न करते हैं कि AB_n प्रकार के अणु की ज्यामिति को इस सिद्धांत के आधार पर किस प्रकार समझा जा सकता है जिसमें A केंद्रीय परमाणु है जिससे n परमाणु एकल इलेक्ट्रॉन-युग्म बधो (Single Electron Pair Bond) के माध्यम से जुड़े हैं।

$BeCl_2$ में Be केंद्रीय परमाणु है जिससे दो Cl परमाणु जुड़े हैं। इसकी लूइस-संरचना निम्न है :

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:Be:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

बेरिलियम के संयोजक कक्ष में केवल दो इलेक्ट्रॉन-युग्म हैं। अतः दो इलेक्ट्रॉन-युग्मों के मध्य 180° के कोण बनाने के लिए अणु की ज्यामिति रैखिक होती है।

BF_3 ($:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{:F:}{B}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$) अणु में तीन इलेक्ट्रॉन युग्म समभुजीय त्रिभुज (Equilateral Triangle) बनाते हैं, अतः BF_3 समतली होता है जिसमें $\angle FBF = 120°$ होता है। मेथेन (CH_4) में चार इलेक्ट्रॉन-युग्म चतुष्फलक (Tetrahedron) बनाते हैं जिसके कारण यह चतुष्फलकीय अणु है। इसके अतिरिक्त कुछ अन्य चतुष्फलकीय अणु (Tetrahedral molecules), जैसे CCl_4, SiF_4, SiH_4, NH_4^+, तथा BF_4 में भी केंद्रीय परमाणु के सयोजक कोश में चार इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं।

यहाँ पर गौर करना दिलचस्प होगा है कि HF, H_2O तथा NH_3 भी चार इलेक्ट्रॉन युग्म वाले यौगिको की श्रेणी में आते हैं यद्यपि इनमें से कुछ इलेक्ट्रॉन युग्म अनाबंधी (Non-Bonding) भी है (जैसे HF में तीन, H_2O में दो तथा NH_3 में एक इलेक्ट्रॉन युग्म अनाबंधी है)। चार इलेक्ट्रॉन-युग्म चतुष्फलक के चार कोनों पर स्थित रहते हैं, जिनसे इन तीन अणुओं की ज्यामिति निम्न प्रकार निर्धारित होती है।

NH_3 : इसमें तीन कोनों पर तीन हाइड्रोजन स्थित होते हैं तथा चौथे कोने पर अनाबंधी इलेक्ट्रॉन-युग्म रहता है। इसके फलस्वरूप तीन हाइड्रोजन समभुजीय त्रिभुजाकार ज्यामिति बनाते हैं तथा नाइट्रोजन त्रिभुजीय पिरैमिड की चोटी पर स्थित रहता है। अतः अमोनिया अणु की आकृति त्रिभुजीय पिरैमिड जैसी है।

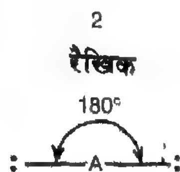
∠HNH का मान 109.5° है जो चतुष्फलकीय कोण के तुल्य है। इसी आधार पर PCl_3, NF_3 तथा H_3O^+ सदृश अणुओं की ज्यामिति त्रिभुजीय पिरैमिड होती है।

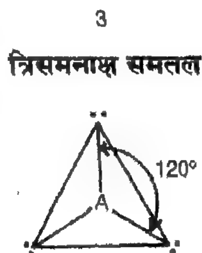
H_2O : चतुष्फलक के दो कोनों पर हाइड्रोजन स्थित रहते हैं तथा शेष दो कोनों पर अनाबन्धी इलेक्ट्रॉन-युग्म रहते हैं। अत: H_2O अणु कोणीय होता है जिसमे ∠HOH का मान 109.5° है। इसी तरह F_2O, NH_2^- तथा SCl_2 की आकृति भी कोणीय होती है।

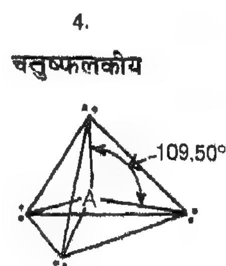
HF : इसमे केवल के दो परमाणु होने के कारण यह रैखिक है यद्यपि इसमें भी चार इलेक्ट्रॉन युग्म चतुष्फलकीय संरचना बनाते हैं।

अभी तक हमने चार इलेक्ट्रॉन-युग्म संरचना पर विचार किया है। PCl_5 में केंद्रीय परमाणु के संयोजक-कोश में पांच इलेक्ट्रान युग्म है तथा त्रिफलकीय द्विपिरैमिड (Trigonal Bipyramid) वह संरचना है जिसमें पाँच इलेक्ट्रॉन युग्म अधिकतम दूरी पर स्थित होते हैं। इस तरह PCl_5 अणु की आकृति त्रिफलकीय द्विपिरैमिडी है। इस आधार पर यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि SF_6 की ज्यामिति अष्टफलकीय (Octahedral) होगी, क्योंकि इसमें छ: इलेक्ट्रॉन-युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण न्यूनतम होगा। चित्र 6.1 विभिन्न प्रकार के अणुओं की ज्यामिति प्रदर्शित करता है।

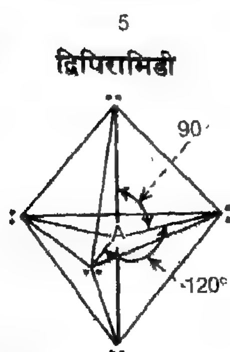
युग्मों की संख्या	2	3	4.
युग्मों का विन्यास	रैखिक	त्रिसमनाक्ष समतल	चतुष्फलकीय

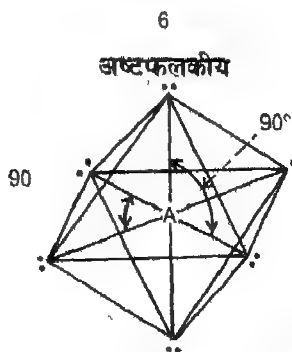






युग्मों की संख्या	5	6
युग्मों का विन्यास	द्विपिरामिडी	अष्टफलकीय





चित्र 6.1 *इलेक्ट्रान प्रतिकर्षण पर आधारित विभिन्न ज्यामितियां। प्रत्येक स्थिति में दी गई व्यवस्था इलेक्ट्रान युग्मों में प्रतिकर्षण कम करती है।*

संयोजक-कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर अणुओं की प्राप्त ज्यामितियों की पुष्टि प्रयोगों द्वारा कर ली गई है। अतः अणुओं की ज्यामिति को समझने व निर्धारित करने में यह सिद्धांत अत्यंत सहायक है।

6.3 सहसंयोजक बंध का क्वाण्टम सिद्धांत (Quantum Theory of the Covalent Bond)

अभी तक हम रासायनिक बंधन तथा आण्विक-ज्यामिति को इलेक्ट्रॉन बिंदु सरचना तथा इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर समझे है। जैसा कि आपको स्मरण होगा, परमाणु संरचना का वर्णन करते समय यह बताया गया था कि परमाणु में इलेक्ट्रॉन का व्यवहार क्वाण्टम-यांत्रिकी सिद्धांत के आधार पर अच्छी प्रकार समझा जा सकता है जिसके अंतर्गत कक्षीय-सिद्धांत व पाउली-अपवर्जन सिद्धांत भी आते हैं। अतः अब हम सहसंयोजक-बंध की प्रकृति का और अधिक सूक्ष्म अध्ययन क्वाण्टम सिद्धांत के आधार पर करेंगे। जिस प्रकार परमाणु संरचना को समझने के लिए हमने सरलतम परमाणु, हाइड्रोजन परमाणु का उदाहरण लिया था, उसी प्रकार सहसंयोजकता बंध की प्रकृति समझने के लिए सरलतम अणु, हाइड्रोजन अणु का उदाहरण लिया जा सकता है।

6.3.1 हाइड्रोजन अणु (The Hydrogen Molecule)

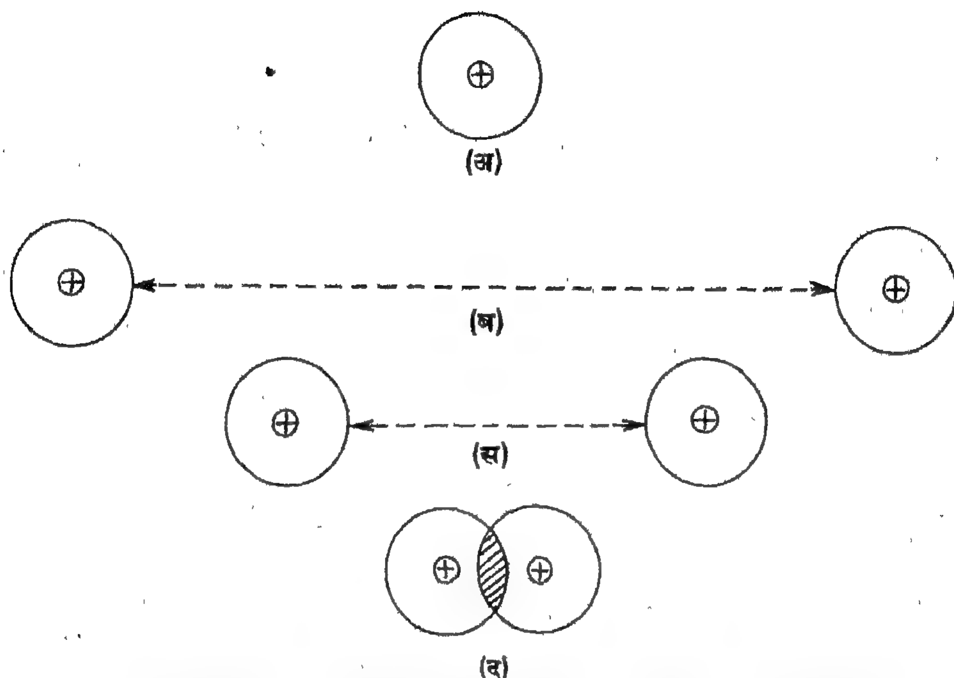
अणुओं के एक मोल को उच्च ताप पर गरम करने पर निम्न अभिक्रिया होती है :



$$H_2\,(g) + 433\ kJ = H\,(g) + H\,(g)$$

इससे स्पष्ट है कि एक मोल हाइड्रोजन अणु को हाइड्रोजन परमाणुओं मे वियोजित होने के लिए 433 किलो जूल ऊर्जा की आवश्यकता होती है। दूसरे शब्दों में हाइड्रोजन परमाणुओं से एक मोल हाइड्रोजन अणु के बनने के फलस्वरूप 433 किलो जूल ऊर्जा मुक्त होती है। अत. H_2 अणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है अर्थात् उसकी ऊर्जा निम्नतम है। यह तथ्य केवल हाइड्रोजन अणु तक ही सीमित नहीं हैं, अपितु सदैव पृथक्कृत परमाणुओं की अपेक्षा उनसे बनने वाला अणु अधिक स्थायी होता है। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि परमाणु अणु में इसलिए परिवर्तित होते हैं क्योकि वे अधिक स्थायी होते हैं। अणु के बनने के फलस्वरूप ऊर्जा मुक्त होती है परंतु अणु को विच्छेदित करने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

अब प्रश्न उठता है, क्या कारण है कि हाइड्रोजन अणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी है ? हम चित्र 6.2 अ में प्रदर्शित हाइड्रोजन परमाणु पर विचार करते हैं। 1 *s* कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन निम्नतम-ऊर्जा के प्रायिकता-वितरण (Probability Distribution) से संबंधित है। इस प्रकार का वितरण गोलीय सममित में होता है, जिसका अर्थ यह हुआ कि सभी दिशाओं में यह समान है। इस कक्षक में इलेक्ट्रॉन की नाभिक से माध्य दूरी 0.53×10^{-10} m है। दूसरे कक्षकों में यह दूरी अधिक होती है।

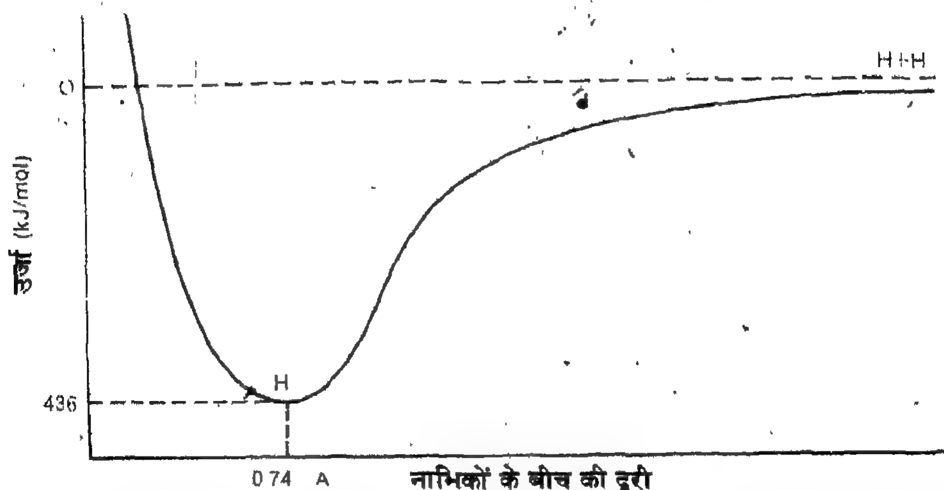


चित्र 6.2 *हाइड्रोजन अणु का बनना;(अ) हाइड्रोजन परमाणु का एक सरल निरूपण (जैसा कि कक्षक में दिखाया गया है) (ब) दो हाइड्रोजन परमाणु अधिक दूरी पर हैं इसलिए अन्योन्य क्रिया नहीं है (स) दो परमाणु एक सामान्य दूरी पर-अन्योन्य क्रिया प्रारम्भ होती है (द) हाइड्रोजन अणु में दो परमाणु*

अब हम एक दूसरे हाइड्रोजन परमाणु (इसमें भी इलेक्ट्रॉन $1s$ कक्षक मे है) की कल्पना करते है जो पहले से काफी दूरी पर है। यह चित्र 6.2 ब में दिखाया गया है। इस दशा में दोनों परमाणुओं में कोई आकर्षण नहीं होता तथा इस प्रकार कुल ऊर्जा दोनों परमाणुओं की ऊर्जा के योग के बराबर होती है। स्पष्ट है कि निकाय की कुल ऊर्जा में कोई कमी नहीं होती जिसके कारण इसके स्थायित्व में भी कोई वृद्धि नहीं होती। अत: इस स्थिति में अणु-निर्माण का कोई प्रश्न नहीं उठता। परतु जैसा कि चित्र 6.2 स में दिखाया गया है, दोनों परमाणुओं को समीप लाने पर स्थिति में परिवर्तन होता है। एक परमाणु का इलेक्ट्रॉन दूसरे परमाणु के नाभिक द्वारा आकर्षित होने लगता है। परमाणुओं को और समीप लाने पर (चित्र 6.2 द) एक परमाणु का इलेक्ट्रॉन दूसरे के नाभिक द्वारा तीव्रतापूर्वक आकर्षित होने लगता है। पृथक्कृत परमाणु में इलेक्ट्रॉन केवल एक नाभिक द्वारा आकर्षित होता है परंतु दो हाइड्रोजन परमाणु समीप होने की दशा में चित्र 6.2 द दोनों मे से प्रत्येक इलेक्ट्रॉन दोनों ही नाभिक द्वारा आकर्षित होते हैं। स्पष्ट है कि यह दशा अधिक स्थायी होगी तथा कुल ऊर्जा कम हो जाएगी।

परंतु इसी संदर्भ में एक अन्य प्रश्न उठता है—क्या एक ओर दोनो इलेक्ट्रॉनो के मध्य तथा दूसरी ओर दोनों नाभिकों के मध्य प्रतिकर्षण बल भी उत्पन्न होगा ? दोनों परमाणुओं को समीप लाने पर यह प्रतिकर्षण

बल भी वास्तव में बढता है। परंतु एक ऐसी स्थिति होती है जबकि आकर्षण व प्रतिकर्षण बल तुल्य होते हैं। इससे अधिक दूरी होने पर आकर्षण बल अपेक्षाकृत अधिक प्रबल होता है जबकि दूरी कम होने पर प्रतिकर्षण बल का परिणाम बढ जाता है (चित्र 6.3)। यह एक क्रान्तिक दूरी (Critical Distance) है जिस पर ऊर्जा निम्नतम होती है। दूसरे शब्दो में दो हाइड्रोजन परमाणुओ के मध्य इस निश्चित दूरी (जिस पर आकर्षण बल प्रतिकर्षण बल के तुल्य होता है) पर उनकी ऊर्जा निम्नतम होती है। इस दशा मे दो हाइड्रोजन परमाणु स्थायी समूह बनाते हैं जिनको हाइड्रोजन अणु कहते हैं।



चित्र 6.3 *अन्तर नाभिकीय दूरी के फलन —1 के रूप में दो हाइड्रोजन तंत्र की ऊर्जा। ऊर्जा-वक्र में न्यूनतम (जो-364 kJ mol⁻¹ पर है). साम्य अंतनाभिकीय दूरी प्रदर्शित करता है। यह दूरी 9.74 A° या 0.74×10^{-10}m है और इसे हाइड्रोजन अणु में आबन्ध लम्बाई कहते हैं।*

अणु में रासायनिक बंध *(Chemical Bonds in Molecules)* : प्रारंभ मे रसायनज्ञों का विचार था कि अणु में परमाणु बंधों से जुडे रहते हैं। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, इन बधों को प्रतीक रूप मे छोटी रेखा द्वारा चित्रित किया जाता है। अत: अणु को H — H रूप में लिखते हैं। परमाणु संरचना को बिना समझे इस प्रकार के रासायनिक बंध के निर्माण व प्रकृति को नहीं समझा जा सकता। हम यह देख चुके हैं कि परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों और नाभिकों के मध्य परस्पर आकर्षण व प्रतिकर्षण के फलस्वरूप किस प्रकार परमाणुओं का समूह स्थायित्व ग्रहण करता है। वास्तव में H_2 अणु के स्थायित्व का कारण दोनों इलेक्ट्रानों का दोनों नाभिकों द्वारा एक साथ आकर्षित होना है। इस प्रकार दो इलेक्ट्रॉन एक प्रकार के सीमेंट का कार्य करते हैं तथा दोनों नाभिकों को एक साथ रखते हैं। अत: हम कह सकते है कि दोनो नाभिकों द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म रासायनिक बंध का निर्माण करते हैं। हम लूइस-संरचना मे इलेक्ट्रॉन युग्म का महत्त्व समझते हैं। पहले प्रचलित संरचनाओं में दो परमाणुओं के मध्य रासायनिक बंध को प्रदर्शित करने के लिए प्रयुक्त

रेखा का स्थान वर्तमान पद्धति में इलेक्ट्रॉन-युग्म के संगत है। दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन-युग्म का यह सहभाजन सहसंयोजक बंध (Covalent bond) कहलाता है। अणु में दो समान परमाणु होने की दशा में इलेक्ट्रॉन युग्म का समान सहभाजन होता है, जैसा कि हाइड्रोजन अणु मे होता है परंतु दो भिन्न परमाणु होने पर यह सहभाजन समान नहीं होता।

अणु मं दो परमाणुओं के मध्य वह विशिष्ट दूरी, जिस पर ऊर्जा निम्नतम होती है तथा स्थायित्व अधिकतम होता है, बन्ध-लम्बाई (Bond Length) कहलाती है। प्रयोगों द्वारा H_2 अणु में बंध-लम्बाई (दो हाइड्रोजन नाभिकों के मध्य दूरी) 0.74×10^{-10} मीटर निश्चित की गई है। इस विशिष्ट दूरी से संबंधित ऊर्जा को बंध-ऊर्जा कहते हैं। ऊर्जा की इतनी मात्रा प्रदान करने पर बंध टूट जाता है और अणु का वियोजन हो जाता है। केवल एक बंध वाले अणु के लिए वियोजन ऊर्जा (Dissociation Energy) बंध-ऊर्जा (Bond Energy) के तुल्य होती है। हाइड्रोजन की वियोजन-ऊर्जा 433 किलो जूल प्रतिमोल होती है।

कक्षक अतिव्यापन (Orbital Overlap) : आइए अब विचार करे कि इलेक्ट्रॉन-सहभाजन को कक्षक के रूप में किस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है। चित्र 6.2 ब में प्रदर्शित दो $1s$ कक्षक के अनुसार जब दो परमाणु काफी दूरी पर होते हैं तो दो इलेक्ट्रॉन भी स्पेस के विभिन्न हिस्सों में होते हैं। इस स्थिति में दो इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन संभव नही है। चित्र 6.2 द के अनुसार दो परमाणु समीप होते हैं जिससे उनके दोनों कक्षक आंशिक रूप से अतिव्यापन कर सकते हैं। इस प्रकार दोनों इलेक्ट्रॉन सहभाजित हो जाते है। इससे स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के लिए कक्षकों का अतिव्यापन आवश्यक है, तभी रासायनिक बंध बनता है। हम यह देख चुके हैं कि दो इलेक्ट्रॉनों के एक कक्षक में उपस्थित होने की दशा में पाउली नियम के अनुसार उनके स्पिन विपरीत होते हैं। अत: रासायनिक बंध का निर्माण करने वाले दो इलेक्ट्रॉनों के स्पिन भी विपरीत होते हैं।

H_2 अणु ही केवल क्यों ? (Why only the H_2 Molecule) : ऊपर H_2 अणु के आधार पर कुछ सिद्धांतों को स्पष्ट किया गया है। इस सिद्धांत का उपयोग अनेक रासायनिक तथ्यों की व्याख्या करने के लिए किया जा सकता है। प्रश्न उठता है कि H_3, H_4 के सदृश अणु क्यों नहीं बनते ? इसका उत्तर स्पष्ट है। कक्षक अतिव्यापन के फलस्वरूप दोनों ही इलेक्ट्रान सहभाजित होकर H_2 अणु में रासायनिक बध बनाते हैं। इसके पश्चात कोई भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन शेष नहीं रहता, अत: H_2 अणु अन्य हाइड्रोजन परमाणुओ के साथ संयोग नहीं कर पाता। अत. H_2 अणु का बनना ही सम्भव है और H_3 व H_4 अणु नहीं बन पाते। वास्तव में हाइड्रोजन परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने के कारण एकल बंध बनता है। अत: हाइड्रोजन परमाणु सदैव एक संयोजक होते हैं।

He_2 अणु क्यों नहीं : यह एक रोचक तथ्य है कि हाइड्रोजन गैस में द्वि-परमाण्वीय हाइड्रोजन अणु उपस्थित होते हैं परंतु हीलियम गैस (हीलियम आवर्त सारणी मे हाइड्रोजन के पश्चात आने वाला तत्व है) में केवल हीलियम परमाणु ही होते हैं। क्या कारण है कि हीलियम परमाणु से हीलियम अणु नहीं बनते ? इस प्रश्न का उत्तर कक्षक-अतिव्यापन सिद्धांत व पॉउली-नियम के आधार पर आसानी से मिल जाता है। हाइड्रोजन परमाणु का $1s$ कक्षक अर्ध-पूरित होने के कारण यह दूसरे अर्ध-पूरित कक्षक के साथ अतिव्यापन कर लेता है और इस प्रकार दो इलेक्ट्रॉनों के स्पिन विपरीत होते है जिससे पॉउली नियम का पालन होता है। परंतु हीलियम परमाणु

का $1s$ कक्षक पहले ही पूर्ण रहता है। अत: अपवर्जन-नियम के अनुसार यह पूरित कक्षक दूसरे पूरित $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन नहीं कर पाता। यही कारण है कि हीलियम एक परमाण्वीय गैस है।

6.3.2 *कुछ सरल अणु* (Some Simple Molecules)

अब हम आवर्त सारणी की द्वितीय पंक्ति में स्थित तत्वों द्वारा निर्मित कुछ अणुओं पर विचार करेंगे। इस लिये उपर्युक्त सिद्धांतों का उपयोग किया जाएगा।

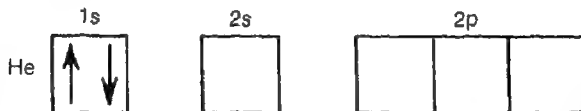
इस स्तर पर आरेख अंकनों का समावेश करना लाभदायक होगा जिससे रासायनिक बंध की व्याख्या आसान होती है हम कक्षको को [ ] प्रकार के वर्ग द्वारा चित्रित करेंगे तथा कक्षको को ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम मे लिखेंगे, जैसे—



$2p$ कक्षकों के लिए प्रयुक्त तीन वर्ग यह प्रदर्शित करते है कि तीनों $2p$ कक्षकों की ऊर्जा समान है। खाली वर्ग [ ] रिक्त-कक्षक प्रदर्शित करता है जब कि केवल एक तीर युक्त वर्ग [↑] ऐसे कक्षक का सूचक है जिसमें केवल एक इलेक्ट्रॉन उपस्थित है। द्वि-पूरित कक्षक ऐसे वर्ग द्वारा प्रदर्शित करते है जिसमें दो तीर [↓↑] होते हैं। इस विधि के अनुसार हाइड्रोजन परमाणु निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है :

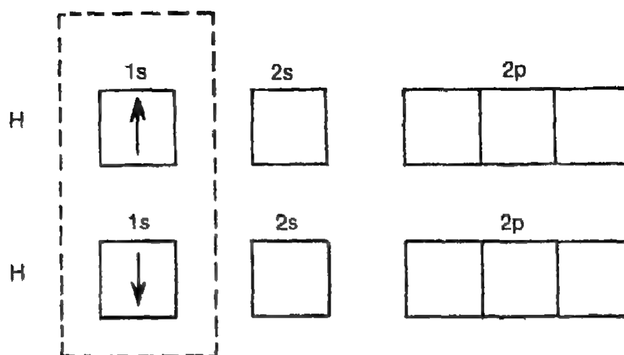


जबकि हीलियम परमाणु निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है :

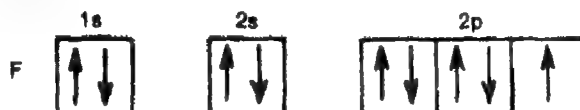


दो कक्षकों के मध्य अतिव्यापन अर्थात बंध-निर्माण प्रदर्शित करने के लिए उपयुक्त कक्षकों को एक आयत में लिखते हैं। अत: हाइड्रोजन अणु निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं :

* किसी कक्षक में कवल एक इलेक्ट्रान होने की दशा मे उसका स्पिन उर्ध्वपरि (ऊपर की ओर) अथवा अधोमुखी (नीचे की ओर) हो सकता है, अत. वर्ग मे तीर का मुख किसी भी ओर (ऊपर अथवा नीचे की ओर) हो सकता है। परन्तु पॉउली के नियमानुसार कक्षक मे दो इलेक्ट्रान युग्म होने हैं। अत वर्ग में दो तीरों के मुख विपरीत ओर होना आवश्यकता है।

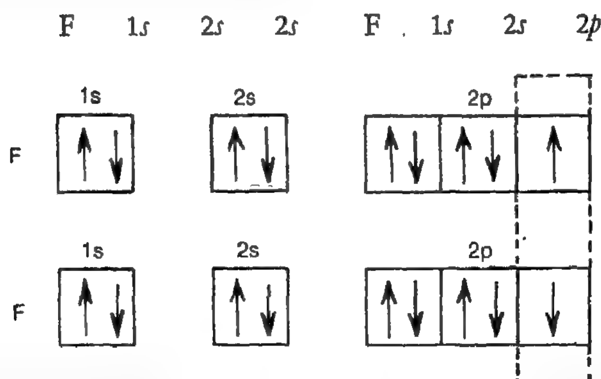


फ्लुओरीन अणु (Fluorine Molecule) : अब हम फ्लुओरीन अणु पर विचार करते हैं। फ्लुओरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$ है जिसको निम्न प्रकार चित्रित कर सकते हैं :



एक $2p$ कक्षक केवल अर्धपूरित है जिसके कारण दो फ्लुओरीन परमाणुओं के अर्ध-पूरित $2p$ कक्षक अतिव्यापन कर इलेक्ट्रॉन युग्म सहभाजित करते हैं।

F 1*s* 2*s* 2*s* F . 1*s* 2*s* 2*p*



फ्लुओरीन अणु का निर्माण हाइड्रोजन अणु के निर्माण के समान ही है। दोनों ही अणुओं में दो परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन-युग्म का सहभाजन होता है जिसके कारण उनके मध्य एकल-बंध होता है। परंतु अंतर यह है कि F_2 में इलेक्ट्रॉन-युग्म का सहभाजन 2p कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है जबकि H_2 में 1*s* कक्षकों के मध्य अतिव्यापन से होता है। इसके अतिरिक्त दोनों अणुओं के मध्य एक अन्य समानता भी

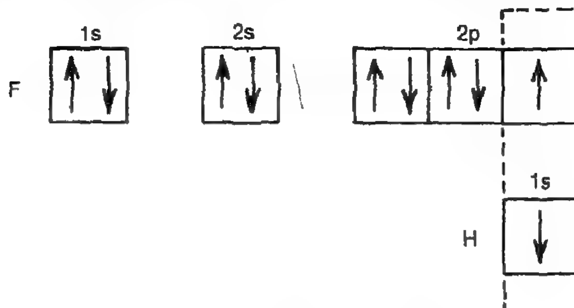
है। इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर लेता है जो 1*s* कक्षक की अधिकतम क्षमता है। इलेक्ट्रॉन-युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप प्रत्येक फ्लुओरीन परमाणु आठ इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर लेता है जो $n = 2$ क्वाण्टम संख्या की चार कक्षको की अधिकतम क्षमता है।

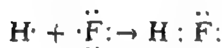
लिनस पाउलिंग (Linus Pauling) (1901-   ):



लिनस पाउलिंग 1901 में पोर्ट लैण्ड, आरगन, संयुक्त राज्य अमेरिका में पैदा हुए थे। वे 1922 में आरगन स्टेट कालेज से स्नातक हुए और 1925 में कैलिफोर्निया इन्स्टीयूट आफ टेक्नालौजी से रसायन विज्ञान में डाक्टरेट प्राप्त किए। वे इसी सस्था द्वारा प्रोफेसर के लिए अवसर प्राप्त किए और वही अपने अध्ययन के लिए रह गए। पाउलिंग रासायनिक बंध (Chemical Bond) से सम्बंधित ज्ञान के विकास में बहुत योगदान दिए। वे विद्युत ऋणात्मकता (Electronegativity) तथा अनुनाद (Resonance) जैसे महत्वपूर्ण विचार दिये। वे बहुत कम रसायनज्ञों में से एक हैं जो अक्रिय गैसों के यौगिक बनाने की सभावनाओं का अध्ययन किए। वे अपने रासायनिक बंध के विचारों को एक पुस्तक, शीर्षक "रासायनिक बंधों की प्रकृति" (The Nature of Chemical Bond) में प्रकाशित किए। 1954 में आण्विक संरचना कार्य के लिए उन्हे नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। 1950 में पाउलिंग अपने शोध के अधिक हिस्सों को जैव रसायनिक समस्याओं (Biochemical Problems) के सुलझाने में लगाये, जिसमें प्रोटीन की संरचना, एण्टीबाडीज का शरीर-क्रिया में कार्य, निश्चित रक्त कोशिकाओ के असाधारण प्रभाव और निश्चेतक यौगिक (Anaesthetics) इत्यादि शामिल हैं। वे प्रोटीन अणुओं के हैलिकल आकार (Helical Shape) का सुझाव देने वाले सर्वप्रथम थे। वे निर्धारित किए थे कि विटामिन "सी" की कुछ अधिक मात्रा साधारण ठंडक से बचाव के लिए प्रभावशाली होती है। द्वितीय विश्व युद्ध के पश्चात् लिनस पाउलिंग नाभिकीय निरस्त्रीकरण के प्रबल समर्थक हुए और 1962 में नोबेल शांति पुरस्कार (Nobel Peace Prize) से सम्मानित हुए। इस तरह इतिहास में वे दो बार नोबेल पुरस्कार विजेता के रूप में चौथे व्यक्ति हो गये।

***HF* अणु** : एक *फ्लुओरीन* परमाणु अपने अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का सहभाजन हाइड्रोजन परमाणु के साथ भी कर सकता है। इस दशा में फ्लुओरीन के $2p$ कक्षक का अतिव्यापन हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक के साथ होता है।

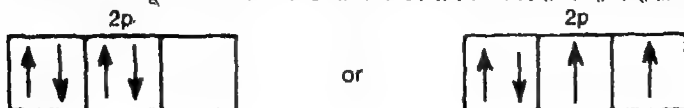




विद्युत-ऋणात्मकता (Electronegativity) : HF अणु मे एक अन्य तथ्य सामने आता है—इसमें दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन-युग्म का सहभाजन समान रूप से नहीं होता। H_2 व F_2 में से प्रत्येक मे दो समान परमाणुओं के मध्य बंध होने के कारण इनमे सहभाजन समान होता है। परंतु ऐसा बंध जिसमें सहभाजन समान नहीं होता, ध्रुवीय सहसंयोजक बंध कहलाता है। दो बन्धित परमाणुओं की विद्युतऋणात्मकता की तुलना से यह ज्ञात किया जा सकता है कि अणु में कौन सा परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म का अधिक अंश प्राप्त करेगा। किसी अणु में परमाणु द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म को आकर्षित करने की क्षमता विद्युत-ऋणात्मकता कहलाती है। विद्युत ऋणात्मकता उच्च होने पर आकर्षण भी अधिक होता है। विद्युत-ऋणात्मकता के मानों का केवल तुलनात्मक दृष्टि से महत्व है। बाद में हम प्रायोगिक आंकड़ों से विद्युत-ऋणात्मकता का मान ज्ञात करने की विधि का अध्ययन करेंगे। कुछ प्रमुख तत्वो के विद्युत-ऋणात्मकता मान तालिका 6.1 में दिए गए हैं।

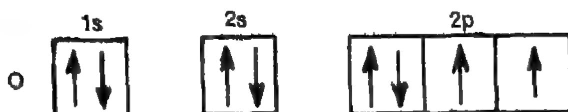
फ्लुओरीन अपनी उच्च विद्युत-ऋणात्मकता के कारण HF अणु मे सहभाजित इलेक्ट्रान युग्म का अधिक अंश प्राप्त करता है जिसके कारण उस पर आंशिक ऋणात्मक आवेश उत्पन्न हो जाता है जबकि हाइड्रोजन पर उसी मात्रा में परंतु विपरीत (अर्थात धनात्मक) आवेश आ जाता है। इसको और अधिक स्पष्ट रूप से दर्शाने के लिए हाइड्रोजन फ्लुओराइड अणु को $H^{\delta+} — F^{\delta-}$ रूप में लिखा जाता है, δ^- आंशिक ऋण आवेश तथा δ^+ आंशिक धन आवेश दर्शाता है।

H_2O अणु : अब हम ऑक्सीजन युक्त कुछ अणुओं पर विचार करते हैं। इस परमाणु का विन्यास $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ है। $2p$ कक्षक में 4 इलेक्ट्रानो का वितरण दो प्रकार से संभव है : इसमें से किस विन्यास की ऊर्जा अपेक्षाकृत निम्न है स्पष्टत: दूसरी व्यवस्था में ऊर्जा कम है। प्रथम व्यवस्था मे दो कक्षकों मे से प्रत्येक में दो-



दो इलेक्ट्रॉन है, जबकि दूसरी व्यवस्था मे प्रथम कक्षक में दो इलेक्ट्रान तथा अन्य दो कक्षकों में से प्रत्येक एक-एक इलेक्ट्रान उपस्थित हैं। एक ही कक्षक में दो इलेक्ट्रान उपस्थित रहने की दशा में स्वाभाविक रूप से अधिक प्रतिकर्षण होगा। अतः ऑक्सीजन परमाणु* में द्वितीय प्रकार का विन्यास ही होता है।

ऑक्सीजन के संयोजक कक्षकों मे छः इलेक्ट्रॉन (1 s) आन्तरिक कक्षक में दो इलेक्ट्रॉनो के अतिरिक्त उपस्थित होते हैं :



सारणी 6.1

कुछ तत्त्वों की विद्युत ऋणात्मकता

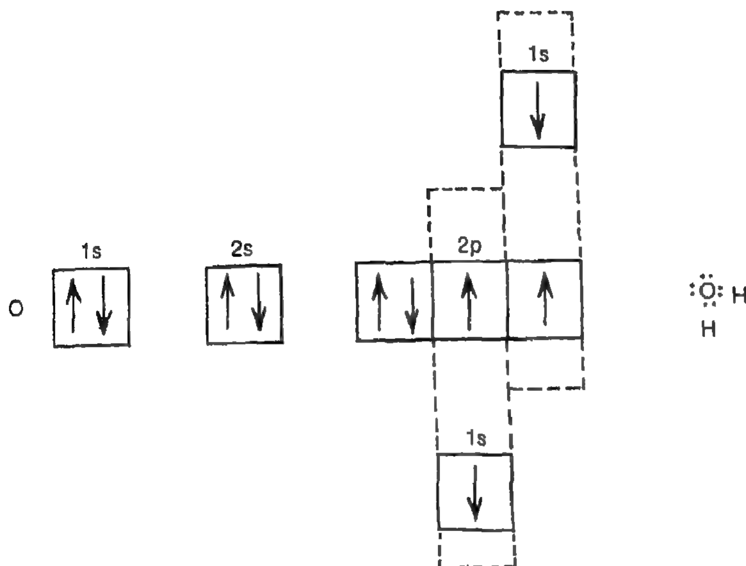
(Electronegativity of Some Elements)

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg		Si			Cl
0.9	1.2		1.8			3.0
K						Br
0.8						2.8
Rb						I
0.8						2.4
Cs						
0.7						

ऑक्सीजन को अपना अष्टक पूरा करने के लिए दो इलेक्ट्रॉन युग्म को सहभाजित करने की आवश्यकता होती है। H_2O इस प्रकार का उदाहरण है।

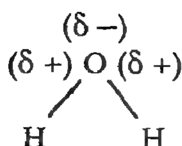
* उप-कोश भरते समय इलेक्ट्रॉन युग्मित न होकर रिक्त कक्षक (यदि उपलब्ध हो) में जाना अधिक पसंद करते हैं। यह हण्ड-नियम कहलाता है।

अब प्रश्न उठता है कि H_2O में तीन परमाणुओं के मध्य कितने अंश का कोण है ? इस प्रश्न का उत्तर p कक्षकों की दैशिक प्रकृति के आधार पर समझा जा सकता है। हम जानते हैं कि तीन कक्षक तीन अक्षों की

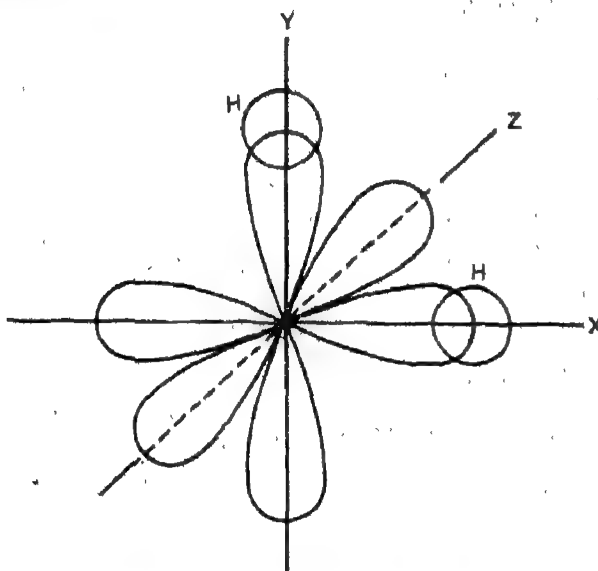


दिशा में होते हैं जो आपस में समकोण बनाते हैं। अत: यदि एक कक्षक की दिशा x अक्ष के अनुरूप हो तो दूसरे दो कक्षकों की दिशा क्रमश: y व z अक्षों के अनुरूप होगी। ऑक्सीजन के केवल 2p कक्षक बंधन में भाग लेते हैं। अत: यह माना जा सकता है कि ये x तथा y अक्षों के अनुरूप है (चित्र 6.4) क्योंकि अतिव्यापन के फलस्वरूप बन्धन होता है। अत: अधिकतम अतिव्यापन होने की दशा में प्रबलतम बंध बनेगा। इससे स्पष्ट है कि दो हाइड्रोजन परमाणु x तथा y अक्षों पर उपस्थित होने चाहिएं ताकि उनके 1*s* कक्षक अधिकतम अतिव्यापन कर सकें। इससे यह आशा की जा सकती है कि H_2O अणु कोणीय होगा और HOH कोण 90° का होगा।

प्रयोगों के आधार पर यह तो सिद्ध हो जाता है कि H_2O अणु कोणीय है, परंतु यह कोण 90° का न होकर 104.5° का पाया जाता है। इसका कारण ध्रुवीय सहसंयोजक बंध के आधार पर समझा जा सकता है। हाइड्रोजन की अपेक्षा ऑक्सीजन की विद्युत-ऋणात्मकता अधिक है, अत: दोनों ही बंध ध्रुवीय होते हैं। इसके परिणाम स्वरूप दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है और ऑक्सीजन पर ऋणावेश आ जाता है। अर्थात् :



दो धनावेशों के मध्य प्रतिकर्षण के फलस्वरूप HOH कोण फैल जाता है। यही कारण है कि HOH कोण का मान अधिक होता है।

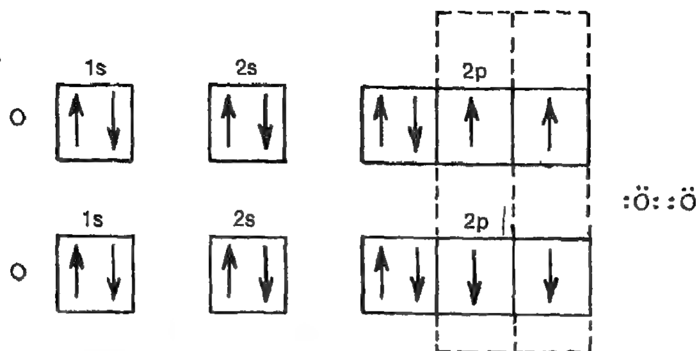


चित्र 6.4 H_2O का कक्षक मॉडल

पहले हम H_2O अणु की आकृति संयोजक-कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर समझ चुके हैं। उपर्युक्त विवरण से स्पष्ट है कि कक्षक-सिद्धांत के आधार पर भी वही निष्कर्ष प्राप्त होता है।

HOH ज्यामिति के अनुसार ही H_2S व H_2Te अणुओं की ज्यामिति समझी जा सकती है क्योंकि ऑक्सीजन, सल्फर व टेलुरियम, सभी का संयोजकता कक्षक विन्यास ns^2 np^4 है। परंतु सल्फर व टेलुरियम परमाणु ऑक्सीजन की अपेक्षा आकार में बड़े हैं। अत: H_2S व H_2Te में हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य अंतर अधिक है जिसके कारण उनमें प्रतिकर्षण कम होता है। वास्तव में HSH तथा HTeH कोणों का मान लगभग 90° पाया गया है।

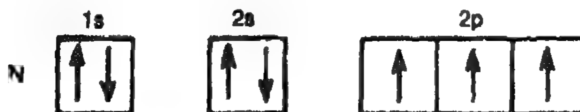
आक्सीजन अणु : ऑक्सीजन परमाणु अपना अष्टक दूसरे ऑक्सीजन परमाणु के साथ संयुक्त होकर पूरा करता है जिसके फलस्वरूप ऑक्सीजन अणु बनता है।



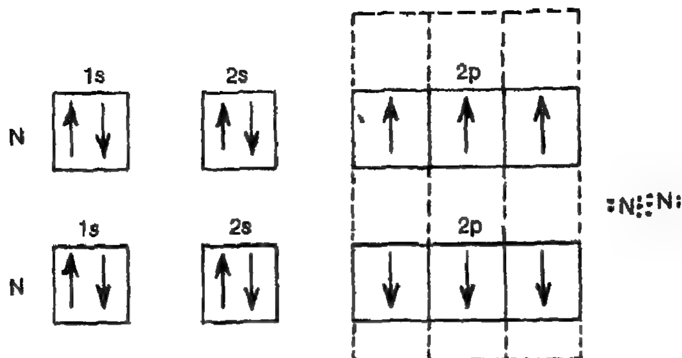
इस प्रक्रिया में 2p कक्षकों का एक जोड़ा पूर्व उदाहरण की भांति अतिव्यापन करता है, परंतु 2p कक्षकों का दूसरा जोड़ा जो कि पहले से समकोणिक स्थिति में है, पार्श्व-रूप में अतिव्यापन करते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों के दो युग्मों का सहभाजन होता है तथा O_2 अणु में द्वि-बंध बनता है। इस अवस्था में दोनों इलेक्ट्रॉन-युग्म स्पिन-युग्मित होने चाहिए।

प्रयोगों के आधार पर ज्ञात होता है कि O_2 अनुचुंबकीय है। द्रव-आक्सीजन (जिसमें O_2 अणु उपस्थित होते हैं) को चुंबकीय ध्रुवों के मध्य रखने पर वह चुंबक की ओर आकर्षित होती है जिससे इसका अनुचुंबकीय स्वभाव स्पष्ट होता है। इसी प्रकार के प्रयोग द्रव-नाइट्रोजन जिसमे N_2 अणु होते हैं, द्वारा करने पर यह ज्ञात होता है कि वह अचुंबकीय है। O_2 का अनुचुंबकीय गुण उस पर दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनो (अर्थात दो इलेक्ट्रॉनों की स्पिन विपरीत न होकर समान होता है) की उपस्थिति के कारण है। अतः O_2 अणु का उपर्युक्त सरल चित्रण पूर्णतः सत्य नहीं है। इसके और अधिक ठीक रूप का वर्णन उच्च स्तर पर किये जायेंगे।

नाइट्रोजन अणु (Nitrogen Molecule) : नाइट्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न हैं :

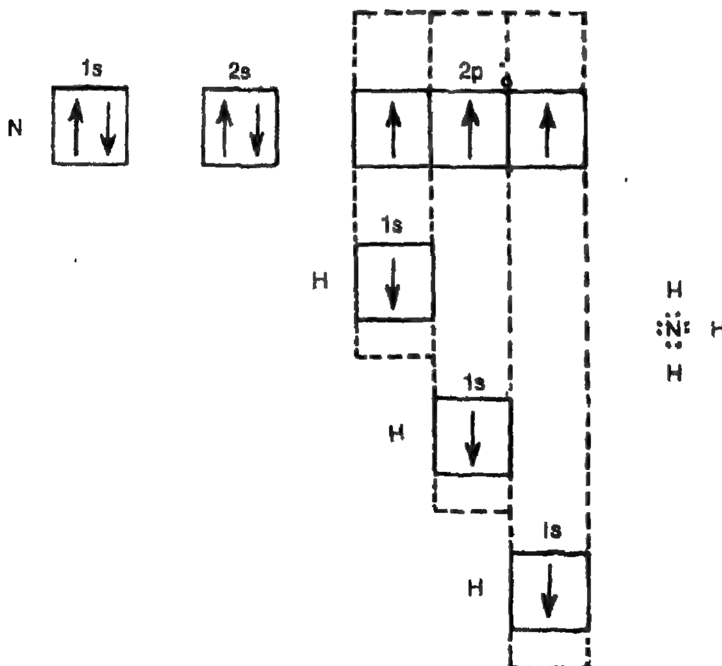


नाइट्रोजन के दो परमाणु संयुक्त होकर नाइट्रोजन अणु बनाते हैं। इस प्रक्रिया में कक्षकों के तीन जोड़े आपस में अतिव्यापन करते हैं (एक जोड़ा सम्मुख दिशा (End to End) से अतिव्यापन करता है जबकि दो जोड़े पार्श्व-अतिव्यापन (Sideways Overlapping) करते हैं।



तीन इलेक्ट्रान-युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप अणु में त्रि-बंध (Triple Bond) बनता है। सभी इलेक्ट्रॉन स्पिन-युग्मित (Spin paired) रहते हैं। ये दोनों ही गुण प्राप्त तथ्यों के अनुरूप हैं।

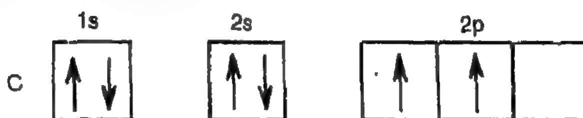
अमोनिया अणु (Ammonia Molecule) : नाइट्रोजन का एक परमाणु तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ भी संयुक्त हो सकता है जिसके फलस्वरूप अमोनिया, NH_3 बनता है :



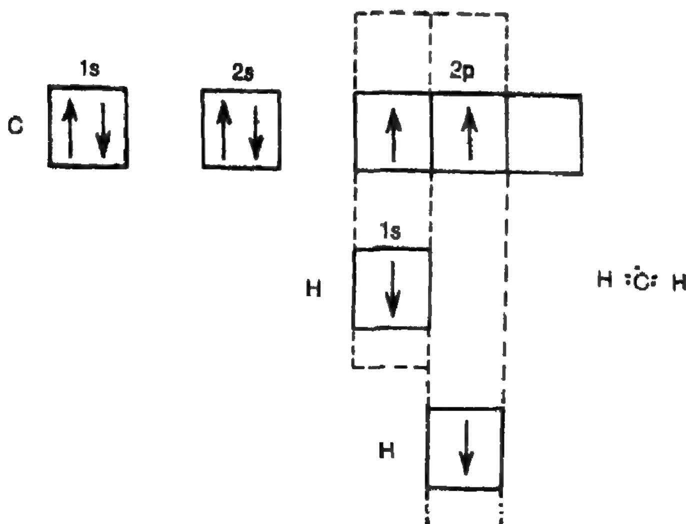
कक्षकों की दैशिक-प्रकृति के कारण यह लगता है कि NH_3 अणु पिरैमिड के आकार में होना चाहिए जिसमें तीन हाइड्रोजन आधार व नाइट्रोजन शीर्ष पर स्थित होगा। इस आधार पर HNH कोण 90° का होना चाहिए। प्रयोगों के आधार पर निष्कर्ष निकलता है कि हमारी कल्पना काफी अंश तक ठीक है, परंतु कोण 90° से अधिक हैं। नाइट्रोजन व हाइड्रोजन के विद्युत-ऋणात्मकताओं में अंतर होने के कारण H_2O अणु की भांति समान आवेश के H परमाणुओं में बंध ध्रुवीय होता है। जिसके कारण HNH कोण का मान 90° से अधिक हो जाता है।

6.3.3 कार्बन यौगिक (Carbon Compounds)

कार्बन द्वारा निर्मित यौगिकों की संख्या इतनी अधिक तथा प्रकृति इतनी विविध है कि इनके यौगिकों का अध्ययन पृथक रूप में कार्बन-रसायन के अंतर्गत किया जाता है। कार्बन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ है जिसको निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :



दो अर्द्ध-पूर्ण 2p कक्षकों की उपस्थिति के कारण कार्बन द्वि-संयोजक यौगिक बनाएगा। कार्बन हाइड्रोजन के साथ संयोग कर CH_2 बना सकता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



परंतु CH_2 अत्यधिक अस्थायी व क्रियाशील है। इसका कारण यह है कि इससे कार्बन का स्थायी अष्टक न होकर केवल षष्टक (अर्थात् छः Sextet) ही पूरा हो पाता है। यदि कक्षक की दृष्टि से देखें तो इसमें रिक्त संयोजकता कक्षक अत्यधिक सक्रियता उत्पन्न करते हैं। परंतु अधिकांश कार्बन यौगिक इस प्रकार का अस्थायित्व (Instability) प्रदर्शित नहीं करते तथा इन यौगिकों में कार्बन चतुः संयोजक (Tetravalent) होता है। प्रश्न उठता है कि इलेक्ट्रॉनिक दृष्टि से कार्बन की चतुः संयोजकता किस प्रकार समझाई जा सकती है ?

हम देख चुके हैं कि कार्बन की $2s$ संयोजक कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन-युग्म उपस्थित है। यदि इनमे से एक इलेक्ट्रॉन p कक्षक में भेजा जाए। (जिसके लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी) तो चार अर्ध-पूरित कक्षक प्राप्त होगे जिनमें से प्रत्येक बंध-निर्माण में भाग ले सकता है। इसके फलस्वरूप कार्बन के चतुः संयोजक यौगिक प्राप्त होंगे। क्योंकि बन्ध निर्माण की प्रक्रिया ऊर्जा को कम करती है, दो बन्ध (द्विसंयोजक कार्बन के द्वारा) की तुलना में चार बन्ध द्वारा कम की गई ऊर्जा का मान अधिक होता है। यह अतिरिक्त ऊर्जा $2s$ से $2p$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन उत्तेजित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। इससे स्पष्ट है कि यद्यपि ऊर्जा की दृष्टि से इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित करना (निम्न ऊर्जा स्तर के कक्षक से उच्च ऊर्जा कक्षक में भेजना) एक प्रतिकूल क्रिया है, फिर भी इसके परिणामस्वरूप ऊर्जा-स्तर का न्यूनीकरण होता है क्योंकि इस क्रिया के कारण कार्बन की बंधन-क्षमता दो से बढ कर चार हो जाती है।

एक इलेक्ट्रॉन के उन्नयन के फलस्वरूप कार्बन का इलेक्ट्रानिक विन्यास $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ हो जाता है :

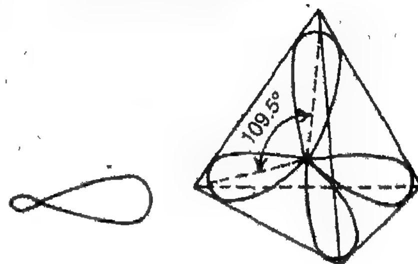


ऐसा प्रतीत होता है कि उपर्युक्त विन्यास के आधार पर मेथेन, CH_4 सदृश अणु की संरचना आसानी से समझी जा सकती है क्योंकि कार्बन के चार अर्ध-पूरित कक्षक चार हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परंतु इसमें दो कठिनाइयाँ हैं। उपर्युक्त व्याख्या के अनुसार CH_4 अणु मे $2s$ कक्षक द्वारा निर्मित एक $C-H$ बंध की प्रकृति अन्य तीन $C-H$ बंधों (जो $2p$ कक्षक द्वारा बनते हैं) से भिन्न होनी चाहिए। इसके अतिरिक्त इस आधार पर एक $C-H$ बंध की कोई निश्चित दिशा नहीं होनी चाहिए, जब कि अन्य तीन $C-H$ बंध आपस में समकोणिक होने चाहिए। परतु प्रायोगिक-परिणाम इन दोनों ही बातों की पुष्टि नहीं करते, अपितु उनसे यह ज्ञात होता है कि CH_4 में चारों $C-H$ बंध समान हैं तथा वे सम चतुष्फलक के चार कोनों की ओर दैशिक होते हैं।

संकरण (Hybridisation) : उपर्युक्त दो कठिनाइयों को दूर करने के लिए एक अन्य सिद्दात प्रतिपादित किया गया है जिसको संकरण कहते हैं। संकरण का अर्थ विभिन्न कक्षकों को मिश्रित करना है। इस सिद्धांत को एक सरल उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। कल्पना कीजिए कि हमें एक दीवार पर रंग करना है जिसके लिए रंग के चार डिब्बों की आवश्यकता है। परंतु हमारे पास केवल एक डिब्बा पीले रंग का तथा तीन डिब्बे नीले रंग के हैं। यदि हम केवल पहले पीला रंग तथा उसके पश्चात नीला रंग करें तो दीवार का रंग एक जैसा नहीं होगा, एक चौथाई दीवार पीली होगी तथा तीन चौथाई नीली। परंतु यदि हम पूरी दीवार पर एक

जैसा रंग ही चाहते हैं तो अच्छा यह होगा कि पहले हम चारों डिब्बों के रंग को एक साथ मिला लें तथा इस प्रकार प्राप्त मिश्रित रंग भी चार डिब्बों के बराबर होगा। अब पूरी दीवार का रंग एक ही प्रकार प्राप्त मिश्रित रंग भी चार डिब्बों के बराबर होगा। अब पूरी दीवार का रंग एक ही जैसा होगा परंतु वह न तो एकदम पीला होगा और न ही नीला। कक्षको का संकरण भी कुछ इसी प्रकार की प्रक्रिया है।

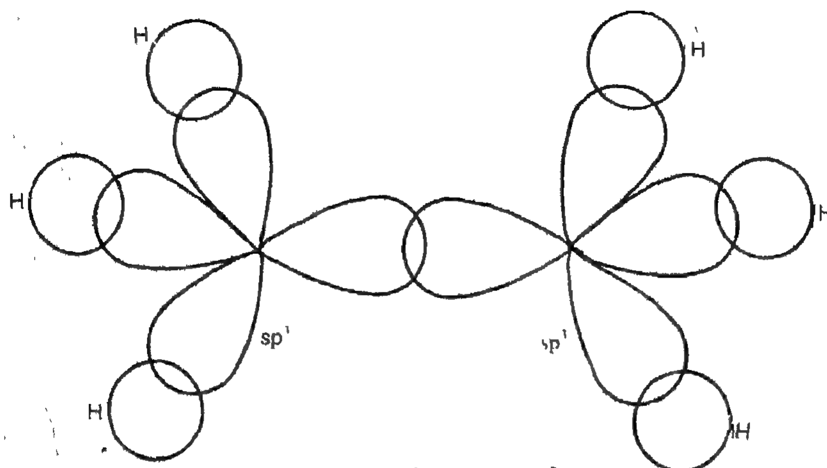
sp^3 संकरण (sp^3 Hybridisation) : कार्बन का एक *s* तथा तीन *p* कक्षक मिश्रित होकर (अर्थात् संकरित होकर) चार समान कक्षक बनाते हैं (चित्र 6.5 अ) जो अतिव्यापन द्वारा चार समान बंध बनाते हैं। इन समान कक्षकों को साधारण: sp^3 संकरित कक्षक कहते हैं क्योंकि ये एक *s* तथा तीन *p* कक्षकों के मिश्रण के फलस्वरूप बनते हैं (चित्र 6.5 ब)। यहां पर प्रश्न पूछा जा सकता है कि रंग को मिश्रित करना तो समझ में आता है परंतु कक्षकों को मिश्रित करने का क्या अर्थ है ? इस प्रश्न का संतोषजनक उत्तर देना संमव नही है। वास्तव में कक्षकों का मिश्रण भौतिक रूप में न होकर गणितीय रूप में होता है जिसके विषय में उच्च कक्षाओं में बताया जायेगा। यहाँ पर यही समझना काफी है कि संतृप्त हाइड्रोकार्बन में (जिसमे कार्बन चतु:संयोजक है) चार sp^3 कक्षकों का उपयोग आवश्यक है जो चतुष्फलक के चार शीर्षों की ओर दैशिक होते हैं। sp^3 कक्षक में *s* तथा *p* दोनों ही कक्षकों के गुण होते हैं। इन चार sp^3 कक्षकों में से प्रत्येक हाइड्रोजन के 1*s* कक्षक के साथ अतिव्यापन होता है।



चित्र 6.5 (अ) *एक एकल sp^3 संकर कक्षक (hybrid orbital)* **(ब)** *चार फैले हुए (विसर्जित) चतुष्फलकीय sp^3 संकर कक्षक (जो कि एक s तथा तीन p कक्षकों से निर्मित है। चित्र में छोटे पिण्डकों (lobes) को नहीं दर्शाया गया है।*

अब हम दो कार्बन परमाणुओं को लेते हैं जिनमें से प्रत्येक मे चार अर्ध-पूरित कक्षक (Half filled orbitals) उपस्थित है (चित्र 6.6)। एक कार्बन का एक संकर कक्षक पूरे कार्बन के सकर कक्षक के साथ अतिव्यापन कर C—C बन्ध का निर्माण करता है। प्रत्येक कार्बन का और शेष तीन कक्षक छ: C—H बंध बनाते हैं। इस प्रकार एथेन C_2H_6 की संरचना प्राप्त होती है। इसी प्रकार किसी भी संतृप्त हाइड्रोकार्बन की संरचना समझी जा सकती है। यही नहीं बल्कि संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के व्युत्पन्नों, जैसे CH_3F, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl आदि की संरचना भी इसी प्रकार समझाई जा सकती है।

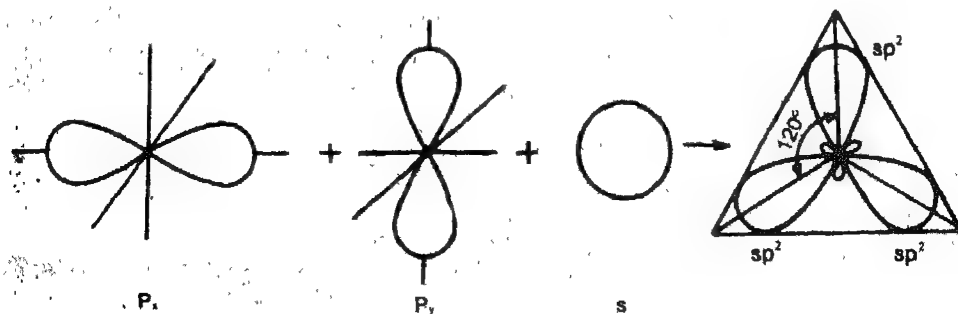
sp^2 संकरण (sp^2 Hybridisation) : sp संकरण में एक s तथा तीन p कक्षक मिश्रित होते हैं। परंतु एक अन्य प्रकार के संकरण में एक तथा केवल दो कक्षक मिश्रित होते हैं जिसके फलस्वरूप तीन संकरित कक्षक बनते हैं जिनको sp^2 कक्षक कहते हैं (चित्र 6.7)। तीसरा कक्षक, जो संकरण में भाग नहीं लेता, एक अक्ष की दिशा मे स्थित रहता है और उसी अवस्था में बंध निर्माण में भाग लेता है। तीन sp^2 कक्षक समत्रिभुज के तीन शीर्षों की ओर दैशिक होते हैं। इस संकरण के आधार पर असंतृप्त हाइड्रोकार्बन जैसे एथिलीन, C_2H_4 की संरचना समझी जा सकती है।

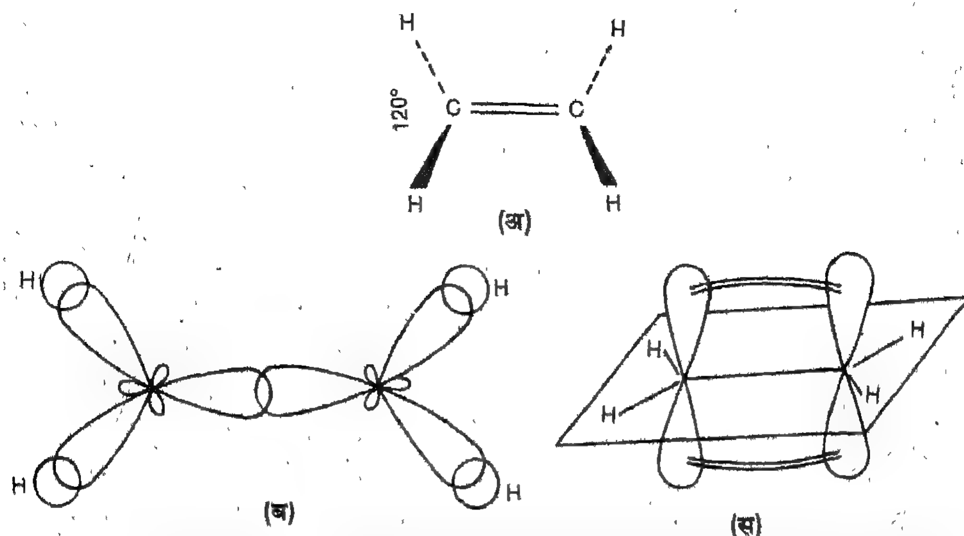


चित्र 6.6 एथेन का कक्षक आरेख।

अब हम दो sp^2 संकरित कार्बन परमाणुओं की कल्पना करते हैं जिनके अर्ध-पूरित कक्षक एक ही तल में है तथा प्रत्येक कार्बन पर असंकरित अर्ध-पूरित कक्षक इस तल के लंबवत् हैं। कार्बन का एक sp^2 कक्षक दूसरे कार्बन के sp^2 कक्षक के साथ अतिव्यापन कर $C-C$ बंध बनाता है (चित्र 6.8)। प्रत्येक कार्बन पर स्थित शेष दो $C-C$ कक्षक जो 120° का कोण बनाते हैं हाइड्रोजन के 1s कक्षक के साथ अतिव्यापन कर $C-H$ बंध बनाते हैं तथा इस प्रकार कुल चार $C-H$ बंध बनते हैं। इसके अतिरिक्त दो असंकरित p कक्षक जो sp^2 कक्षकों के लंबवत होने के कारण समांतर होते हैं, पार्श्व अतिव्यापन करते हैं तथा दूसरा $C-C$ बंध बनता है। इस प्रकार C_2H_4 अणु बनता है जिसमें कार्बन परमाणुओं के मध्य दो बंध (अर्थात द्विबंध) होते हैं। इसकी ज्यामितीय संरचना चित्रानुसार होती है।

इस अणु में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य स्थित दो बंधों में से एक sp^2 कक्षकों के अतिव्यापन के

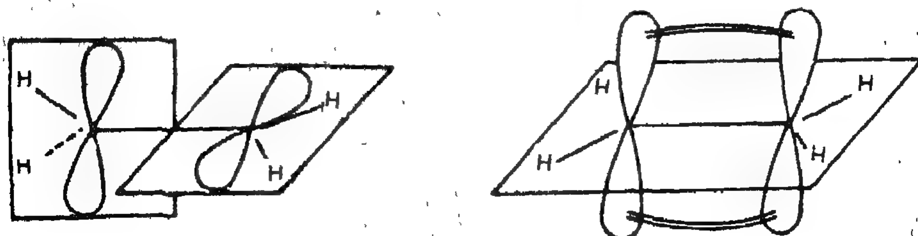




चित्र 6.8 *एथिलीन में बंध (अ) एथिलीन में एकल एवं द्वि-आबन्ध प्रदर्शित करने की प्रचलित परिपाटी (ब) सिग्मा बन्ध (σ –bond) निर्माण के लिए कक्षक आरेख (स) पाई-बन्ध (π –bond) के लिए कक्षक आरेख।*

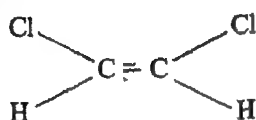
फलस्वरूप बनता है, जिसको σ (सिगमा) बंध कहते हैं जबकि दूसरा बंध दो p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन के परिणामस्वरूप बनता है वह π (पाइ) बंध कहलाता है। π बंध दो कक्षकों के अन्तर-नाभिकीय (Internuclear) अक्ष के अनुरूप अतिव्यापन के कारण बनता है जिनके कारण इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने की अधिकतम प्रायिकता (Probabilitly) दोनों नाभिको के मध्य होती है। इस अणु मे सभी C – H बंध σ बंध है। इसी प्रकार मेथेन सदृश अणु में भी सभी C – H बंध σ बंध है। परंतु π-बंध कक्षको के पार्श्व-अतिव्यापन (Side Ways Overlap) के फलस्वरूप बनता है जिसके कारण इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने की अधिकतम प्रायिकता अन्तर नाभिकीय अक्ष (Inter Nuclear Axis) के ऊपर तथा नीचे की होती है।

π बंध के लक्षण (Features of Bonds) : π बंध के कई लक्षण हैं जिनको आसानी से समझा जा सकता है। π बंध निर्माण के लिए दोनो p कक्षक समांतर होने चाहिए, तभी उनका पार्श्व अतिव्यापन

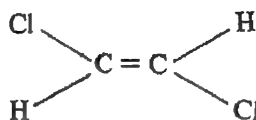


(Lateral Overlaping) संभव है (चित्र 6.9)। p कक्षक तभी समांतर हो सकते हैं जबकि C_2H_4 अणु में सभी परमाणु एक ही तल में स्थित हों। एक CH_2 समूह को दूसरे के सापेक्ष घुमाने पर p कक्षकों के अतिव्यापन में बाधा पड़ेगी। यही कारण है कि ऐसे घूर्णन नहीं होते हैं।

बंध के चारों ओर स्वतंत्र घूर्णन संभव न होने के कारण द्वि-प्रतिस्थापित एथिलीन जैसे $C_2H_2\,Cl_2$ के दो रूप संभव हैं :



सिस

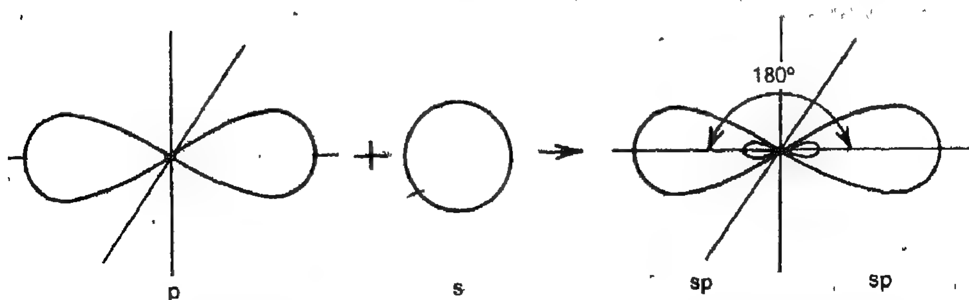


ट्रान्स

सिस (cis) रूप में दोनों क्लोरीन द्वि-बंध के एक ही ओर होते हैं जबकि ट्रांस रूप में वे विपरीत तरफ होते हैं। यद्यपि सिस-ट्रांस (cis-trans) समावयवता इलेक्ट्रानिक सिद्धांत विकसित होने से पूर्व ही ज्ञात थी, परंतु इलेक्ट्रानिक सिद्धांत के आधार पर इसको समझने में सहायता मिली है।

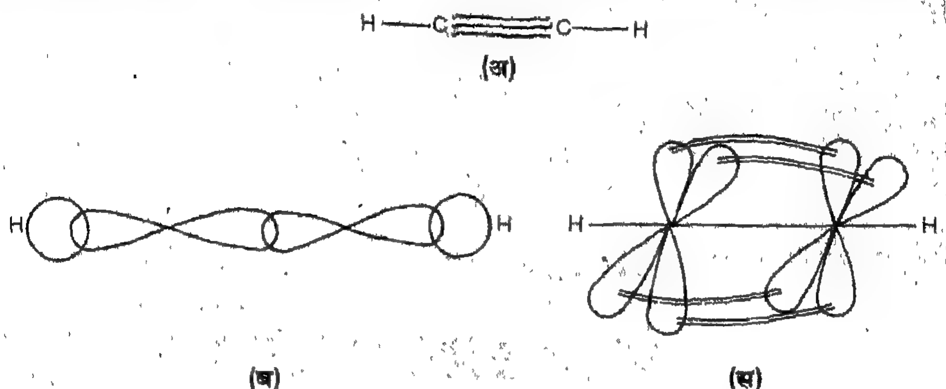
C_2H_6 (एथेन) में एक CH_3 समूह को दूसरे की विपरीत दिशा में घुमाने पर σ बंध के अतिव्यापन में बाधा नहीं पड़ती है। अतः बंध के चारों ओर स्वतंत्र घूर्णन संभव है। यही कारण है कि सिस-ट्रांस समावयवता (Cis-Trans Isomerism) एथेन तथा इसी प्रकार के अन्य संतृप्त अणुओं में संभव नहीं है।

बंध का एक अन्य गुण यह है कि इसमे इलेक्ट्रॉन बंधित परमाणुओं के तल के या तो ऊपर होते हैं या नीचे। इसी प्रकार से ये इलेक्ट्रॉन अनावृत होते है (दूसरे शब्दों में ये कम मजबूती से बंधे होते हैं) तथा इन इलेक्ट्रॉनों पर अभिकर्मक, विशेषतः इलेक्ट्रॉनग्राही अभिकर्मक (अर्थात ऑक्सीकारक अभिकर्मक) आसानी से अभिक्रिया कर सकते हैं। इसी संरचना के कारण ऑक्सीकारक जैसे पोटैशियम परमैंगनेट एथिलीन के साथ सामान्य ताप पर भी अभिक्रिया कर लेते हैं जबकि एथेन (जिसमें केवल σ इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं) सामान्य ताप पर इन अभिकर्मकों द्वारा प्रभावित नहीं होती। साधारणतः असंतृप्त अणुओं में π बंध अभिक्रिया के केंद्र होते हैं। आगे इलेक्ट्रॉनों के रासायनिक, जैविक व अन्य गुणों के बारे में वर्णन किया जायेगा।



चित्र 6.10 एक s तथा एक p कक्षकों से दो sp संकरित कक्षकों का निर्माण

sp संकरण (Sp Hybridisation): एक अन्य प्रकार के संकरण मे एक *s* कक्षक एक *p* कक्षक के साथ मिश्रित होकर दो संकरित कक्षकें (sp hybridised orbitals) बनाते हैं तथा दो *p* कक्षक असंकरित (unhybridised) रह जाते हैं (चित्र 6.10)। यह संकरण *sp* संकरण (*sp* hybridisation) कहलाता है। दो कक्षक विपरित दिशाओं में दैशिक रहते हैं अर्थात् उनके मध्य 180° का कोण होता है ऐसिटिलीन (Acetylene) सदृश अणु की रैखिक संरचना को p कक्षकों के आधार पर आसानी से समझा जा सकता है। जब दो sp संकरित कार्बन परमाणु समीप आते हैं तो उनमें से प्रत्येक के एक sp संकरित कक्षक आपस में अतिव्यापन कर C – C बंध बनाते हैं जो σ (सिग्मा) बंध होता है (चित्र 6.11)। प्रत्येक कार्बन पर स्थित



चित्र 6.11 *एसिटलीन में आवन्ध (अ) एसिटलीन में एकल एवं त्रि-आवन्ध को प्रदर्शित करने की प्रचलित परिपाटी (ब) सिग्मा-आवन्ध बनने के लिए कक्षक आरेख (स) त्रि-आवन्ध के लिए कक्षक आरेख*

दूसरा sp कक्षक C – H बंध बनाता है जो विपरीत दिशाओं में होते हैं। अब प्रत्येक कार्बन पर दो असंकरित p कक्षक शेष रहते है इस प्रकार दोनों कार्बनो पर कुल चार असंकरित 2p कक्षक होते हैं। ये ऐसे दो जोड़े बनाते हैं जिनमें प्रत्येक जोड़े के दो कक्षक आपस मे समांतर होते हैं परंतु दूसरे जोड़े के p कक्षकों के लंबवत होते हें। इसके अतिरिक्त दोनों ही जोड़ों के sp कक्षक बंध के भी लबवत रहते हैं। प्रत्येक जोड़े के p कक्षक पार्श्व-अतिव्यापन (Lateral Overlapping) द्वारा दो π बंध बनाते हैं। एसिटिलीन के दो कार्बनों के मध्य एक त्रि-बंध (एक σ बंध तथा दो π बंध) बनता है। दो परमाणुओं के मध्य बहु-बंध (Multiple Bond) होने की दशा में केवल एक σ बंध होता है तथा शेष π बंध। उदाहरण के रूप में O_2 अणु में (जिसका वर्णन पहले किया जा चुका है) एक σ व एक π बंध होता है, जबकि N_2 अणु में एक σ बंध तथा दो π बंध होते हैं।

तीसरी पंक्ति के तत्वों के संयोजकता कक्ष में *s* तथा *p* के अतिरिक्त *d* कक्षक भी होते हैं जिनसे कई प्रकार के संकरण संभव है। इनकी सहायता से इन तत्वों द्वारा निर्मित विभिन्न अणुओं की अष्टफलकीय वर्ग-समतली (Square Planar) आदि ज्यामितियों को समझा जा सकता है। विशेष रूप से संक्रमण तत्वों (Transition Elements) का रासायनिक व्यवहार *s*, *p*, तथा *d* कक्षकों से निर्मित कक्षकों पर निर्भर करता है।

6.3.4 बोरॉन तथा बेरिलियम के यौगिक (Boron and Beryllium Compounds)

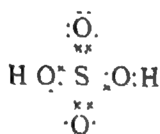
कार्बन के पश्चात अब हम बोरॉन परमाणु का अध्ययन करेंगे। इस परमाणु का विन्यास $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ है। इसमें एक इलेक्ट्रॉन का उन्नयन (Promotion) संभव है क्योंकि इसके फलस्वरूप तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन बंध-निर्माण के लिए उपलब्ध हो जाएंगे। इसमें भी s व p कक्षकों की असमानता को sp^2 संकरण के सिद्धांत के आधार पर समझा जा सकता है। अतः BF_3 सदृश्य अणु बोरॉन के तीन संकरित कक्षकों के फलुओरीन की 2p कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा बनता है जिसके कारण तीन B–F बंधो के मध्य 120° का कोण होना चाहिए। इसकी पुष्टि प्रयोगों द्वारा भी होती है।

बेरिलियम परमाणु ($1s^2$, $2s^2$) मे एक $2s$ इलेक्ट्रॉन के $2p$ कक्षक में उन्नयन के फलस्वरूप sp के संकरण संभव है। दो sp कक्षक विपरीत दिशाओं में दैशिक होते हैं, अतः BeF_2 सदृश्य अणु रैखिक (Linear) होना चाहिए जिसकी पुष्टि प्रयोग द्वारा होती है।

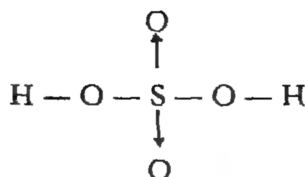
6.4 उपसहसंयोजक बंध (Coordinate—Covalent Bond)

उपर्युक्त सभी उदाहरणों मे सहसंयोजक बंध द्वारा बंधे दोनों परमाणुओं में से प्रत्येक परमाणु एक इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है जिसके फलस्वरूप सहभाजिक इलेक्ट्रॉन युग्म बनाता है। परतु उपसहसंयोजक बध उस अवस्था मे भी बन जाता है जबकि बधित परमाणुओं में से एक ही परमाणु दोनो इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है। इस प्रकार का सहसंयोजक बंध उपसहसंयोजक बध या समन्वयी बंध (Coordinate Bond) कहलाता है।

सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) उपसहसंयोजक बंध का उदाहरण प्रस्तुत करता है। इसकी लूइस संरचना निम्न प्रकार हैं :

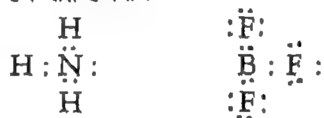


स्पष्टता के लिए उपर्युक्त संरचना में सल्फर के संयोजक इलेक्ट्रॉनों को क्रॉस चिन्ह (×) द्वारा दिखाया जाता है जबकि ऑक्सीजन व हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉनों को सदैव की भांति (.) द्वारा प्रदर्शित किया गया है। सल्फर व OH समूह की आंक्सीजन के मध्य बंध सहसंयोजक हैं, इनमें प्रत्येक परमाणु एक इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है (सहभाजित युग्म को एक क्रॉस व एक बिन्दु द्वारा दिखाया गया है, क्रॉस-सल्फर द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन तथा बिंदु-ऑक्सीजन द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन प्रदर्शित करते है)। सल्फर व दूसरे दो ऑक्सीजन के मध्य भी इलेक्ट्रॉन युग्म सहभाजित होता है परंतु दोनों ही इलेक्ट्रॉन क्रॉस द्वारा प्रदर्शित किए गए हैं क्योंकि दोनों ही इलेक्ट्रॉनों को सल्फर परमाणु प्रदान करता है। ये दोनों बंध उपसहसयोजक बंध (Coordinate Covalent Bond) हैं। दोनों प्रकार के बंधों में विभेद करने के लिए H_2SO_4 का सूत्र निम्न प्रकार लिखा जाता है :

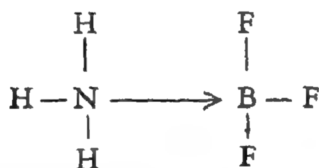


उपरोक्त संरचना में रेखाएं सहसंयोजक बंध प्रदर्शित करती है जबकि तीर उपसहसंयोजक बंध का सूचक है। तीर यह दर्शाता है कि सल्फर इलेक्ट्रॉन-युग्म ऑक्सीजन को प्रदान करता है जो कि इलेक्ट्रान ग्राही (Electron-Acceptor) है। (यही कारण है कि उपसहसंयोजक बन्ध को दाता बध (Dative Bond) या दाता-ग्राही (Donor—Acceptor Bond) बंध भी कहते हैं।

ऐसे अनेक उदाहरण हैं जहां स्थायी यौगिकों के दो (या अधिक) अणु संयुक्त होकर आण्विक काम्प्लेक्स (Moleculer Complex) बनाते हैं। इस प्रकार के काम्प्लेक्स मे साधारणत: उपसहसयोजक बंध दोनो अणुओं को संयुक्त करता है। यदि हम पुन: NH_3 तथा BF_3 अणुओं पर विचार करें, जिनकी इलेक्ट्रॉन बिंदु संरचना निम्न है, तो हम पाते हैं कि :



नाइट्रोजन का अष्टक (Octet) पूर्ण है परंतु बोरॉन में केवल षष्टक(Sextet) है। नाइट्रोजन अपना असहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म बोरॉन को प्रदान कर एक उपसहसंयोजक बना सकने में सक्षम है जिसके फलस्वरूप बोरॉन परमाणु का अष्टक पूर्ण हो जाता है। अमोनिया-बोरान ट्राइफ्लुओराइड आण्विक कांप्लैक्स को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।



संक्रमण धातु कांप्लेक्स भी उपसहसंयोजक बंध द्वारा बनते हैं अत: इनको उपसहसयोजक यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों का अध्ययन बाद में किया जायेगा।

6.4.1 ध्रुवीय सहसंयोजक बंध के क्रांतिक रूप में आयनिक बंध
(Ionic Bond as an Extreme case of Polar Covalent Bond)

हम देख चुके हैं कि बधित परमाणुओं की विद्युत-ऋणात्मकता भिन्न होने की दशा में अधिक विद्युतऋणी परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म का अधिक अंश प्राप्त करता है। LiF में दोनों तत्वों की विद्युत ऋणात्मकताओ मे इतना अधिक अंतर है कि सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म पर लगभग पूर्ण रूप से फ्लुओरीन

का नियंत्रण रहता है। इन परिस्थितियों में यह कहना अधिक उपर्युक्त है कि लीथियम से एक इलेक्ट्रॉन फ्लुओरीन परमाणु पर स्थानांतरित हो जाता है। लीथियम परमाणु एक इलेक्ट्रॉन खोकर लीथियम आयन Li^+ में परिवर्तित हो जाता है जबकि फलुओरीन एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर फलुओराइड आयन F^- बनाता है। अतः लीथियम से फ्लुओरीन पर एक इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरण के फलस्वरूप $Li^+ F^-$ आयन युग्म (Ion pair) बनता है जिसमें आयन (न कि परमाणु) परस्पर आकर्षण द्वारा जुडे रहते हैं। ऐसे बन्ध को आयनिक बंध कहते हैं तथा इनको सहसंयोजक बंध का एक चरम रूप कहा जा सकता है। यह बंध तब बनता है कि जब सहभाजन इतना अधिक असमान हो कि यह कहना अधिक उपर्युक्त लगता है कि एक इलेक्ट्रॉन का एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण हो गया।

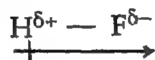
आयनिक बंध पर ऊर्जा की दृष्टि में एक अन्य प्रकार से विचार किया जा सकता है। किसी परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा आयनन-ऊर्जा (Ionisation Energy) कहलाती है। क्षार धातुओ की आयनन-ऊर्जा इनसे एक सयोजक इलेक्ट्रॉन पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा होती है। हैलोजन सदृश परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की तीव्र प्रवृत्ति होती है जिसके कारण ये परमाणु इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऊर्जा मुक्त करते है (मुक्त ऊर्जा इलेक्ट्रॉन बंधुता (Electron Affinity)कहलाती है)। फ्लुओरीन परमाणु की इलेक्ट्रॉन बंधुता लीथियम की आयनन ऊर्जा से कम होती है। ऊर्जा की दृष्टि से लीथियम से फ्लुओरीन पर इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण एक अनुकूल क्रिया नहीं है। परंतु फिर भी Li^+F^- आयन युग्म बनता है। इसका कारण यह है कि दो विपरीत-आवेश वाले आयनों (Li^+F^-) में स्थिर विद्युत आकर्षण अधिक होने के कारण जो ऊर्जा मुक्त होती है उसकी मात्रा Li की आयनन ऊर्जा व F की इलेक्ट्रॉन-बंधुता से कही अधिक होती है।

आकर्षण दो आयनों को एक दूसरे मे समावेश क्यो नहीं करता है, यह एक आश्चर्यजनक विषय है। हमे दो नाभिको और दो इलेक्ट्रानों के मध्य प्रतिकर्षण को याद करना चाहिए। यदि आयन बहुत समीप आ जाते हैं तो आकर्षण प्रतिकर्षण से ज्यादा हो जाता है और आयन एक दूसरे में समा जाते हैं। इस अलगाव की स्थितियों में साम्यावस्था प्राप्त हो जाती है जहां आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल एक दूसरे को उदासीन करते है। आयनिक बंध के अन्य उदाहरण Na^+Cl^- K^+F^- तथा K^+Cl^- है।

हम पढ़ चुके हैं कि परमाणुओं के समूह द्वारा ऊर्जा के न्यूनीकरण के कारण स्थायित्व ग्रहण करने पर अणु बनता है। ऊर्जा का न्यूनीकरण दो विधियों द्वारा होता है एक विधि मे इलेक्ट्रॉन-युग्म का सहभाजन होता है (सहसंयोजक बंध) जबकि दूसरी क्रिया-विधि में इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा निर्मित आयन-युग्म में आकर्षण (आयनिक बन्ध) के कारण स्थायित्व प्राप्त होता है। इन दोनों के मध्य ध्रुवीय सहसंयोजक (Polar Covalent) बंध आता है जो आंशिक रूप से आयनिक होता है। प्रयोगिक आंकडों द्वारा ध्रुवीय बंध की आयनता के प्रतिशत अर्थात् आयनिक लक्षण को निश्चित कर सकते है। यह ध्यान रखना चाहिए कि अणुओ में बन्ध सर्वदा सहसंयोजक होते हैं क्योंकि— 100% सहसंयोजक अथवा 100% आयनिक बन्ध ज्ञात नहीं है। परंतु (50% अथवा इससे अधिक) ध्रुवीय सहसंयोजक बंध प्रमुख रूप से आयनिक होने की दशा में प्रायः आयनिक बंध कहलाता है जबकि प्रबल सहसयोजक (50% से कम आयनिक प्रकृति) होने पर इससे सहसयोजक बन्ध कहते हैं।

6.4.2 बंधों की आयनिक प्रकृति व ध्रुवीय अणु (*Ionic Character of Bonds and Polar Molecules*)

किसी बंध की आयनिक प्रतिशतता द्विध्रुवीय आघूर्ण की सहायता से ज्ञात की जा सकती है। दो विपरीत आवेशों का युग्म द्विध्रुवीय (Dipole) कहलाता है। उदाहरणत: HF अणु में धनात्मक व ऋणात्मक आवेश उपस्थित रहते हैं अत: यह द्विध्रुवीय है। द्विध्रुवीय आघूर्ण,आवेश (दोनों आवेश समान होते हैं) तथा दोनों आवेशों के मध्य दूरी के गुणनफल के तुल्य होता है। द्विध्रुवीय आघूर्ण दैशिक होता है जो तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। तीर की पूंछ (Tail) धन आवेश तथा सिर ऋण आवेश की ओर रहता है। अत: HF में द्विध्रुवीय प्रकृति निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है :



प्रयोग द्वारा द्विध्रुवीय आघूर्ण की मात्रा ज्ञात की जा सकती है। HF का द्विध्रुवीय आघूर्ण तथा दो आयनों के मध्य दूरी ज्ञात होने पर प्रत्येक परमाणु पर आवेश की मात्रा ज्ञात कर सकते हैं, क्योकि परिभाषा के अनुसार द्विध्रुवीय आघूर्ण आवेश व दूरी का गुणनफल है। इलेक्ट्रॉन के पूर्णत: स्थानांतरित होने की दशा में आवेश का मान इलेक्ट्रॉन के आवेश के तुल्य हो जाएगा। परंतु यदि इलेक्ट्रॉन युग्म आंशिक रूप से विस्थापित होता है तो द्विध्रुवीय आघूर्ण से प्राप्त आवेश का मान इलेक्ट्रॉन आवेश से कम होगा। वास्तविक आवेश तथा इलेक्ट्रॉन आवेश के अनुपात से आयनिक प्रकृति की प्रतिशतता ज्ञात की जाती है।

अणु में एक से अधिक बंध होने की दशा में ध्रुवता के विचार को प्रत्येक बन्ध पर लागु किया जा सकता है। तब इसको बंध द्विध्रुता (Dipole of Bond) कहते हैं। दो भिन्न विद्युतऋणी परमाणुओं के मध्य बंध में अवश्य रूप से द्विध्रुवीय आघूर्ण होता है। फिर भी, एक अणु का पूर्ण रूप से द्विध्रुव आघूर्ण, द्विध्रुव बन्धों की दिशाओं पर निर्भर करता है। अत: द्विध्रुवीय आघूर्ण से आण्विक ज्यामिति का भी आभास मिलता है जैसा कि निम्न उदाहरणों से स्पष्ट है।

BeF_2 का द्विध्रुवीय आघूर्ण शून्य है। बेरिलियम व फलुओरीन की भिन्न विद्युतऋणात्मकताओं के कारण Be–F बंध को द्विध्रुवीय होना चाहिए। अत: प्रश्न उठता है कि दो बंध द्विध्रुवों की क्या दिशा हो ताकि परिणामी द्विध्रुवीय आघूर्ण शून्य हो जाए ? दो समान तीर विपरीत दिशाओं में दैशिक होने पर उनका परिणाम शून्य हो जाएगा (चित्र 6.12)। अत: BeF_2 को रैखिक अणु होना चाहिए जैसा कि पहले बताया जा चुका है।



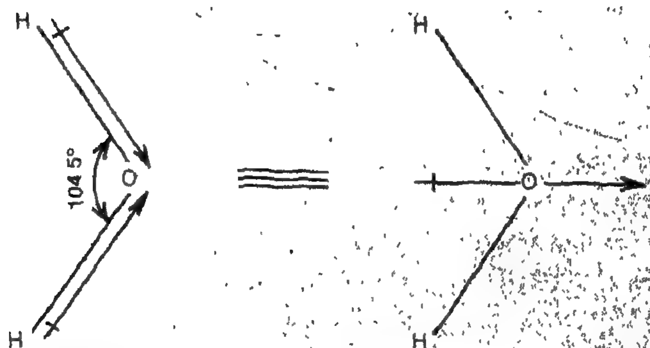
चित्र 6.12 *Be F_2 अध्रुवीय यौगिक के द्विध्रुव आघूर्ण का चित्र*

यदि अब हम तीन परमाणु वाले H_2O अणु का उदाहरण ले तो पाते हैं कि यह द्विध्रुवीय-आघूर्ण युक्त है। इससे स्पष्ट है कि यह रैखिक (H — O — H) नहीं हो सकता, अर्थात इसको कोणीय (Angular) होना

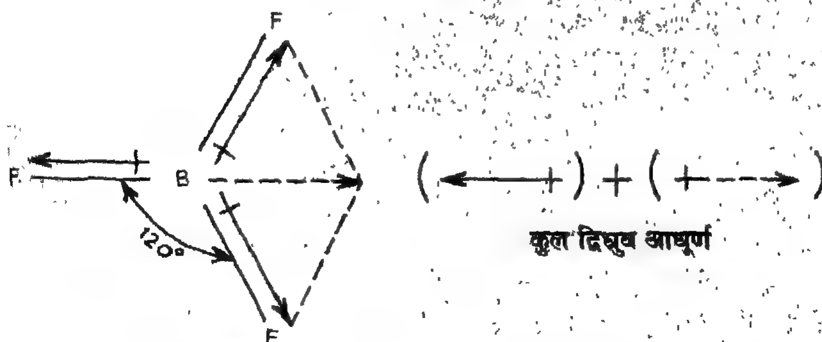
चाहिए (चित्र 6.13)। द्विध्रुवीय आघूर्ण युक्त अणु ध्रुवीय अणु (Polar Molecules) कहलाते हैं।

BF_3 का द्विध्रुवीय आघूर्ण शून्य है जबकि B — F बंध-द्विध्रुवीय है। जैसा कि चित्र 6.14 में प्रदर्शित किया गया है, तीनों तीरों का कुल परिणाम शून्य होता है क्योंकि किन्ही दो तीरों का परिणाम (समांतर चतर्भुज के नियमानुसार) तीसरे के समान परंतु उसकी विपरीत दिशा में होता है। तीन फ्लुओरीन परमाणु समबाहु त्रिभुज के शीर्षों पर तथा बोरॉन केंद्र पर स्थित होता है।

CH_4 की संरचना चतुष्फलकीय (Tetrahedral) होने के कारण इसका द्विध्रुवीय आघूर्ण शून्य हो जाता है क्योंकि $C^{\delta-}$—$H^{\delta+}$ बंधों के द्विध्रुव (जो अत्यधिक कम होता है) आपस में एक दूसरे को संतुलित कर देते हैं।



चित्र 6.13 H_2O के द्विध्रुव आघूर्ण आरेख (एक त्रिपरमाणुक अणु)



चित्र 6.14 BF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण (एक चतुः परमाणुक अणु)

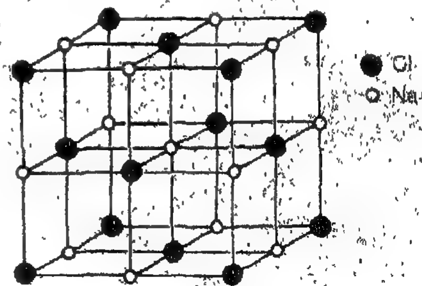
6.5 ठोस अवस्था में आबंधन (Bonding in Solids)

सहसंयोजक तथा आयनिक बंध केवल अलग रहने वाले अणुओं में ही होता है। केवल गैसीय (या वाष्प) अवस्था में अणु एक दूसरे से दूर होते है। पदार्थ की संघनित अवस्था अर्थात् द्रव तथा ठोस अवस्था में केवल सहसंयोजक तथा आयनिक बंध ही नहीं होते अपितु धात्विक बंध (Metallic Bond) तथा वाण्डर वाल्स बंध (Van der Wals Bond) भी उपस्थित रहते है। यहां पर हम पदार्थ के संघनित अवस्था विशेषत: ठोस अवस्था का अध्ययन करेंगे।

ठोस तथा द्रव वास्तव में अणुओं के गुच्छे अर्थात कलस्टर (Cluster) है। ठोस तथा द्रवों मे अणु-गुच्छों की व्यवस्था या क्रम भिन्न होते हैं। ठोस गुच्छे व्यवस्थित रूप में होते हैं जबकि द्रव-गुच्छे अव्यवस्थित रहते हैं। इन गुच्छों के निर्माण के फलस्वरूप ऊर्जा का न्यूनीकरण होता है जिसके कारण ये बनते हैं। हम देख चुके हैं कि किस प्रकार सहसंयोजक तथा आयनिक बंधन के कारण परमाणु समूह की ऊर्जा कम होती है। अब हम देखेंगे कि किस प्रकार विभिन्न आबंधनों द्वारा अणुओं के गुच्छों की ऊर्जा कम होती है।

आयनिक ठोस (Ionic Solids) : मान लीजिए गैसीय अवस्था में अनेक Li^+F^- आयन युग्म उपस्थित है। ताप घटाने अथवा दाब बढ़ाने पर लीथियम फलुओराइड वाष्प संघनित होती है। इस अवस्था में Li^+F^- आयन युग्म की किस व्यवस्था की ऊर्जा निम्नतम होगी? स्वाभाविक रूप से यह वह अवस्था होगी जिसमें F^- आयन अधिक से अधिक Li^+ आयनो से घिरा हो तथा इसी प्रकार Li^+ आयन अधिक से अधिक F^- आयनों से घिरा हो। किसी आयन के चारो ओर उपस्थित विपरीत आवेश युक्त आयनो की संख्या धनात्मक व ऋणात्मक आयनों के आपेक्षिक आकारों पर निर्भर करती है। उदाहरणत: लीथियम फलुओराइड (या सोडियम क्लोराइड) मे प्रत्येक Li^+ (या Na^+) पड़ोस के छ: F^- (अथवा Cl^-) आयनों से घिरा होता हैं तथा F^- (अथवा Cl^- आयन छ: Li^+(अथवा Na^+) आयनों से घिरा होता है (चित्र 6.15)।

इस प्रकार का नियमित त्रिवीमीय क्रम क्रिस्टल कहलाता है। इकाई के रूप में आयन युक्त क्रिस्टल आयनिक क्रिस्टल कहलाता है। लीथियम फलुओराइड, सोडियम क्लोराइड तथा पोटैशियम क्लोराइड सदृश पदार्थ ठोस अवस्था में आयनिक क्रिस्टल के रूप मे उपस्थित रहते हैं जिसकी इकाई धन तथा ऋण आयन होते हैं। ये आयनिक इकाइयां आपस मे आकर्षण बलो के कारण जुड़ी रहती हैं। दूसरे शब्दों मे यह कहा जा सकता है कि आयनिक क्रिस्टल आयनिक बंधों के कारण बनता है।



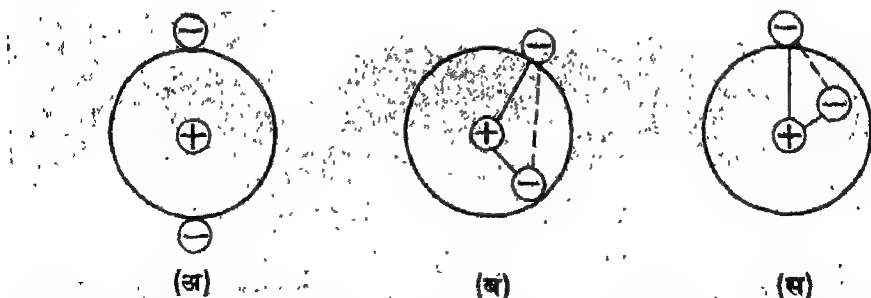
चित्र 6.15 *NaCl की संरचना (एक आयनिक ठोस)*

आयनिक ठोसों के गलनांक उच्च होते है क्योंकि विपरीत आवेश युक्त आयनों के मध्य तीव्र आकर्षण बल के कारण अधिक तापीय ऊर्जा की आवश्यकता होती है। गलित अवस्था मे यद्यपि क्रिस्टल सदृश आयनों

की निश्चित व्यवस्था समाप्त हो जाती है, परंतु फिर भी प्रत्येक आयन विपरीत आवेश वाले अनेक आयनों से घिरा रहता है। आयनों की स्वतंत्र गति संभव होने के कारण आयनिक पदार्थ गलित अवस्था मे विद्युत के सुचालक होते हैं। परंतु आयनिक ठोस मे से विद्युत प्रवाहित नही होती क्योंकि क्रिस्टल में आयन स्वतंत्रतापूर्वक विचरण नहीं करते हैं। *आयनिक ठोस जल जैसे ध्रुवीय विलायकों मे आसानी से घुल जाते हैं।*

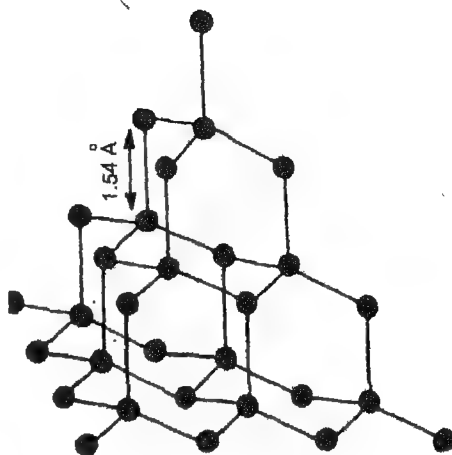
आण्विक ठोस (Molecular Solids) : हम देख चुके हैं कि H_2 सदृश अणु अतिरिक्त सहसंयोजक बंध नहीं बना सकते हैं क्योंकि दोनों परमाणुओं की बंध बनाने की क्षमता संतृप्त हो चुकी होती है। परंतु हाइड्रोजन गैस को द्रवित किया जा सकता है और यहां तक कि उसको कम ताप पर ठोस रूप में भी परिवर्तित कर सकते हैं। इससे यह स्पष्ट है कि H_2 अणुओं के मध्य आकर्षण बल अवश्य होना चाहिए। इन आकर्षण बलों को निम्न प्रकार समझा जा सकता है।

हम हीलियम परमाणु पर विचार करते हैं। दोनों इलेक्ट्रॉनों की सर्वाधिक उपर्युक्त स्थिति चित्र 6.16अ की भांति होनी चाहिए जिसमे दो इलेक्ट्रॉन त्रिज्यात्मक रूप से विपरीत स्थिति में होते हैं ताकि धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों के केंद्र संपाती अर्थात एक ही स्थान पर हों। इस विन्यास की प्रायिकता (Probability) सर्वाधिक है। परंतु परमाणु अथवा अणु में इलेक्ट्रॉन की स्थिति निश्चित नहीं होती, अत: अन्य विन्यास भी संभव हैं (चित्र 6.6 अ, ब) जिनमें किसी निश्चित क्षण पर इलेक्ट्रॉन-वितरण सममित (Symmetrical) नहीं होता, अर्थात धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों के केंद्र संपाती (Coincident) नहीं होते। असममित इलेक्ट्रॉन वितरण के कारण परमाणु में क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। यह द्विध्रुव पड़ोसी परमाणु में द्विध्रुव प्रेरित करता है जिसके कारण आकर्षण-बल उत्पन्न हो जाता है। यह बल वाण्डर वाल्स बल कहलाता है। वाण्डर वाल्स बलों के कारण ही निष्क्रिय तत्वों तथा गैसों जैसे हाइड्रोजन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा मेथेन आदि को जिनमें अतिरिक्त बंध बनाने की क्षमता नहीं होती, संघनित करना संभव है। इन सब में द्रव तथा ठोस गुच्छे केवल वाण्डर वाल्स बलों के कारण ही बनते हैं। ये बल सहसंयोजक बलों की अपेक्षा काफी दुर्बल है। वाण्डर वाल्स ठोसों में प्रत्येक अणु एक इकाई होता है अत: ऐसे ठोस आण्विक ठोस कहलाते हैं।



चित्र 6.16 *हीलियम परमाणुओं के बीच वान डर वाल्स बल (अ) दो इलेक्ट्रानों का सममिति वितरण प्रदर्शित करता है, (ब) तथा (स) इलेक्ट्रान के असममिति वितरण प्रदर्शित करते हैं (इन दोनों विन्यासों के कारण हीलियम परमाणु में एक क्षणिक द्विध्रुव आघूर्ण आ जाता है जो कि वान् डर वाल्स बल का कारण है)*

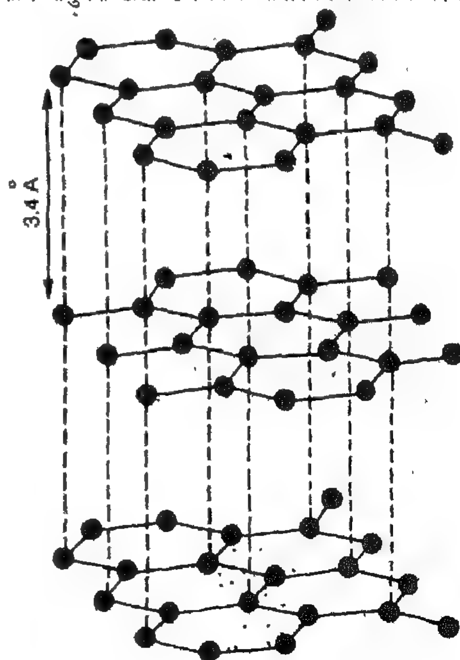
आण्विक ठोस, मृदु, तथा निम्न गलनांक व क्वथनांक वाले होते हैं तथा उनका वाष्पदाब (Vapour Pressure) उच्च होता है। इन विशिष्टताओं का कारण वाण्डर वाल्स बलों का दुर्बल होना है। आण्विक ठोस जल सदृश ध्रुवीय विलायकों में बहुत कम विलेय होते है।



चित्र 6.17 *हीरे (diamond) की संरचना*

सहसंयोजक ठोस (Covalent Solid): सहसंयोजक ठोस में परमाणु सहसंयोजक बंध द्वारा संयुक्त होकर एक बृहत नेटवर्क (Net Work) का निर्माण करते हैं। इस नेटवर्क की इकाई एक ही तत्त्व अथवा भिन्न तत्त्वों के परमाणु होते हैं जिनकी विद्युत ऋणात्मकता समान होती है। हीरा तथा सिलिकन कार्बाइड (SiC) सहसंयोजक ठोसों के उदाहरण हैं। हीरे (चित्र 6.17) में प्रत्येक कार्बन अन्य चार चतुष्फलकीय कार्बन (Tetrahedral Carbon) के परमाणुओं के साथ संयुक्त होता है जिसके फलस्वरूप कार्बन परमाणुओं की त्रिविमीय संरचना (Three Dimensional Structure) निर्मित होती है। इस संरचना में प्रत्येक बंध दो sp^3 संकरित कक्षकों (Hybrid Orbitals) के अतिव्यापन (Overlapping) के फलस्वरूप बनता है। SiC की संरचना भी हीरे की भांति ही त्रिविमीय ही है। इसमें प्रत्येक सिलिकन चार कार्बन परमाणुओं द्वारा तथा प्रत्येक कार्बन चार सिलिकन परमाणुओं द्वारा घिरा होता है। सहसंयोजक बंध मजबूत तथा दैशिक होते हैं, अतः हीरे व SiC सदृश सहसंयोजक ठोस अत्यंत कठोर होते हैं (हीरा सर्वाधिक कठोर पदार्थ है)। इन पदार्थों के गलनांक व क्वथनांक उच्च होते है तथा इनको विकृत करना कठिन है।

हीरे के अतिरिक्त कार्बन का दूसरा अपरूप (Allotrop) ग्रेफाइट (चित्र 6.18) है। इसमें कार्बन की



चित्र 6.18 *ग्रेफाइट की संरचना*

संकरण अवस्था sp^2 है। तीन sp^2 कक्षकों के एक ही तल में होने के कारण प्रत्येक कार्बन तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से संयुक्त होकर अपरिमित परतें (Infinite Sheets) बनाता है। ये परतें आपस में दुर्बल वाण्डर वाल्स बलों द्वारा संयुक्त होती हैं, जिसके कारण एक परत दूसरी परत पर आसानी से फिसल सकती है। ग्रेफाइट इसी कारण अच्छा स्नेहक (Libricant) है।

धातु *(Metal)* : आवर्त सारणी में 80 से अधिक तत्व धातु है। मरकरी (गलनांक = 234 K) तथा गैलियम (गलनांक = 302.8 K) के अतिरिक्त सभी धातुएं सामान्य ताप व दाब पर ठोस हैं। ये ताप व विद्युत के सुचालक हैं तथा इनकी सतह चमकदार होती है। धातु तन्य (Ductile) (अर्थात इनके तार खींचे जा सकते हैं) तथा आघातवर्ध्य (Malleable) (अर्थात् इनकी चादरें बनाई जा सकती हैं) होते हैं। धातुएं अत्यधिक मृदु (जैसे क्षार धातु) भी होते हैं और अत्यंत कठोर भी (जैसे टंगस्टन) होते हैं। आधुनिक सभ्यता के विकास में धातुओं का महत्वपूर्ण योगदान है। ये उद्योगों तथा नवीन तकनीक का आधार हैं। धातुओं में आबंध (Bonding) का अध्ययन अत्यधिक महत्वपूर्ण है क्योंकि इसके आधार पर इनके विशिष्ट गुणो को समझना आसान हो जाता है।

अभी तक, आबंधनं के जिन रूपों का वर्णन किया गया है, उनके आधार पर धातुओं की प्रकृति को नही समझा जा सकता। उदाहरणस्वरूप ठोस अवस्था में लीथियम परमाणु के चारों ओर आठ लीथियम परमाणु स्थित होते हैं। लीथियम परमाणु में केवल एक संयोजक इलेक्ट्रॉन $1s^2\ 2s^1$ उपस्थित होता है, अतः इसके आधार पर आठ परमाणुओं की उपस्थिति स्पष्ट नहीं की जा सकती है। केवल एक ही प्रकार के परमाणु उपस्थित होने के कारण (तथा विद्युत ऋणात्मकता में अंतर न होने के कारण) इनमें आयनक बंध का प्रश्न नहीं उठता। धातु अत्यंत कठोर होते हैं जो वाण्डर वाल्स वाल्स बलों की प्रकृति के भी विपरीत हैं, अर्थात् वाण्डर वाल्स बलों के आधार पर भी इनकी प्रकृति को स्पष्ट नहीं किया जा सकता। अतः धातुओं की प्रकृति को समझने के लिए किसी अन्य मॉडल का सहारा लेना आवश्यक है।

प्रचलित मॉडल के आधार पर यह समझा जाता है कि धातुओं में धनायनों का त्रिविमीय व्यूह (Three Dimensional Array) होता है जो इलेक्ट्रॉन-भंडार द्वारा संयुक्त रहता है। इलेक्ट्रॉन-भंडार को साधारणतः इलेक्ट्रॉन-समुद्र अथवा इलेक्ट्रॉन गैस कहते हैं। प्रश्न उठता है कि इलेक्ट्रॉन समुद्र का निर्माण किस प्रकार होता है ? वास्तव में उदासीन परमाणु संयोजकता इलेक्ट्रॉन प्रदान पर इलेक्ट्रॉन समुद्र बनाते हैं। उदाहरण के रूप में लीथियम धातु का प्रत्येक परमाणु एक इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है जिसके फलस्वरूप इलेक्ट्रॉन-भंडार बनता है और लीथियम आयन त्रिविमीय व्यूह अथवा जालक का निर्माण करते हैं। इसी प्रकार मैग्नीशियम धातु का प्रत्येक परमाणु दो इलेक्ट्रॉन मुक्त करता है तथा Mg^{2+} आयनों का जालक बनता है। धनावेशित जालक तथा ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन भंडार के मध्य आकर्षण के परिणामस्वरूप ऊर्जा का न्यूनीकरण किस प्रकार होता है ? वास्तव में उदासीन परमाणु के संयोजक इलेक्ट्रॉनों के योगदान से इलेक्ट्रॉन समुद्र बनते हैं। अपितु वे संपूर्ण जालक में फैले रहते हैं (यही कारण है कि धातुओं में इलेक्ट्रॉनों की प्रकृति स्पष्ट करने के लिए इलेक्ट्रॉन-गैस शब्द का इस्तेमाल किया जाता है)। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन विस्थानित (Delocalised) अवस्था में रहते हैं और वे सभी दिशाओं मे स्वतत्रतापूर्वक गति कर सकते हैं। धातुओं में आवेश का परिवहन इलेक्ट्रॉन करते हैं, जबकि आयनिक द्रवों मे आवेश का परिवहन धनायन तथा ऋणायन करते हैं। दोनों ही विद्युत के सुचालक हैं। इलेक्ट्रॉन आयनों की अपेक्षा हल्के होने के कारण अधिक गतिशील होते हैं। यही कारण है कि धातुओं की विद्युत-चालकता आयनिक द्रवों की अपेक्षा कहीं अधिक होती है।

धातु के एक सिरे को गरम करने पर इलेक्ट्रॉन अधिक ऊष्मीय-ऊर्जा को दूसरे सिरे पर स्थानांतरित कर देते हैं। अतः ऊष्मीय चालकता भी मुक्त इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के ही कारण है। गतिशील इलेक्ट्रॉन विद्युत चुंबकीय विकिरण को अवशोषित कर पुनः उत्सर्जित कर सकते हैं। यही कारण है कि धातु-सतह चमकीली दिखाई देती है। सहसंयोजक बंध के विपरीत धात्विक बंध दैशिक नहीं होता है। यही कारण है कि आसानी से धातुओं को तोड़ा मरोड़ा जा सकता है, उनके तार खींचे जा सकते हैं और चादरें बनाई जा सकती है।

6.6 हाइड्रोजन बंध (Hydrogen Bond)

आवर्त सारणी के 14, 15, 16 तथा 17 वे समूह के तत्वों के हाइड्राइडों के गलनांक तथा क्वथनांक (तालिका 6.2) एक रोचक लक्षण प्रदर्शित करते हैं। 14 वें समूह के हाइड्राइडों का आण्विक द्रव्यमान बढ़ने पर उनके गलनांक व क्वथनांक भी बढ़ते हैं। इसका कारण अपेक्षाकृत भारी अणु में साधारणतः इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने के परिणामस्वरूप वाण्डर वाल्स बल अधिक प्रबल हो जाना है। परंतु 15, 16 तथा 17 वें समूह के तत्व यह लक्षण नहीं दर्शाते। इनमें से प्रत्येक समूह का प्रथम सदस्य (NH_3, H_2O या HF) असाधारण रूप से उच्च गलनांक तथा क्वथनांक दर्शाते हैं। इससे यह स्पष्ट है कि इन हाइड्राइडों की संघनित अवस्था में वाण्डर वाल बलों के अतिरिक्त भी कुछ आकर्षण बल कार्य करते हैं। इसका कारण इन हाइड्राइडों में हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति होती है। हाइड्रोजन बंध की प्रकृति समझने के लिए HF अणु का उदाहरण लेते हैं।

सारणी 6.2

कुछ हाइड्राइडों के गलनांक व क्वथनांक (K)

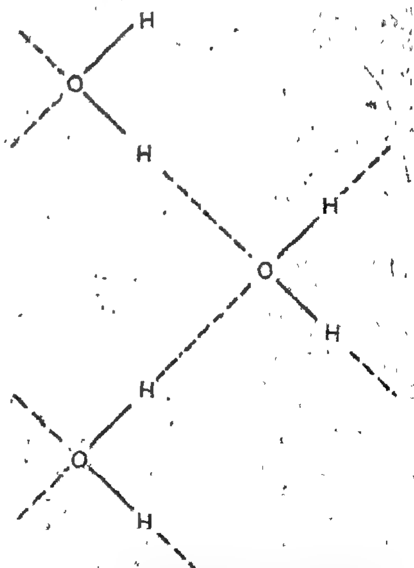
	समूह 14			*समूह 15*	
	गलनांक	क्वथनांक		गलनांक	क्वथनांक
CH_4	89.0	111.5	NH_3	195.5	239.6
SiH_4	88.0	161.2	PH_3	138.0	185.0
GeH_4	108.0	183.0	AsH_3	159.5	218.0
SnH_4	123.0	221.0	SbH_3	184.0	256.0
	समूह 16			*समूह 17*	
	गलनांक	क्वथनांक		गलनांक	क्वथनांक
H_2O	273.0	373.0	HF	180.7	392.4
H_2S	190.0	211.2	HCl	161.0	189.4
H_2Se	209.0	231.0	HBr	184.5	206.0
H_2Te	222.0	271.0	HI	222.2	237.0

फलुओरीन की विद्युत-ऋणात्मकता अधिकतम होने के कारण HF में इलेक्ट्रॉन युग्म का अधिकांश भाग फलुओरीन पर उपस्थित रहता है। जिसके कारण इस पर ऋणात्मक तथा हाइड्रोजन पर तुल्य धनात्मक आवेश उत्पन्न हो जाता है। धनावेशित हाइड्रोजन दूसरे HF अणु के ऋणावेशित फलुओरीन को आकर्षित करता है। इस प्रकार का संयोजन हाइड्रोजन बंध कहलाता है जिसको बिंदु रेखा (...) द्वारा प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणत: HF में हाइड्रोजन बंध H – F ... H – F द्वारा दर्शाते हैं। इस इकाई के दोनों सिरे अन्य HF इकाईयों से संयुक्त होने वाले हैं। हाइड्रोजन फलुओराइड की द्रव अवस्था में HF अणुओं के गुच्छे हाइड्रोजन बंध द्वारा संयुक्त रहते हैं जिसको तोड़ने के लिए अतिरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है। यही कारण है कि हाइड्रोजन फलुओराइड का क्वथनांक अन्य हाइड्रोजन हैलाइडों की अपेक्षा उच्च होता है।

NH_3 तथा H_2O के असामान्य उच्च गलनांक व क्वथनांक होने का कारण भी हाइड्रोजन बंध ही है। यद्यपि नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन-युग्म को उतनी प्रबलता से अपनी ओर आकर्षित नहीं करते जितनी प्रबलता से फलुओरीन करता है। परंतु फिर भी उच्च विद्युत ऋणात्मकता के कारण इन पर इतना पर्याप्त ऋण आवेश अवश्य आ जाता है कि वे हाइड्रोजन बंध बना सकें।

हाइड्रोजन बंध युक्त पदार्थों में जल अत्यधिक महत्त्वपूर्ण है। इसमें हाइड्रोजन बंध O – H ... O– प्रकार का होता है। जल की द्रव अवस्था में हाइड्रोजन बंध इतना व्यापक होता है कि शायद ही ऐसा कोई H_2O अणु हो जो स्वतंत्र अवस्था (अर्थात हाइड्रोजन बंध रहित अवस्था) में हो। यह पाया गया है कि प्रत्येक जल अणु चार अन्य जल अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ा रहता है (चित्र 6.19)। बर्फ वास्तव में हाइड्रोजन बंध युक्त क्रिस्टल है। जैविक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण पदार्थों, प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्लों की निश्चित त्रिविमीय संरचना हाइड्रोजन बंध के कारण ही है।

हाइड्रोजन बंध की सामर्थ्य साधारणत: 3.5 kJ mol^{-1} तथा 8 kJ mol^{-1} के मध्य होती है। अत: यह सामान्य सहसंयोजक बंध से कमजोर परंतु वाण्डर वाल्स बलों से प्रबल होता है।



चित्र 6.19 जल अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबन्ध।

6.7 अनुनाद (Resonance)

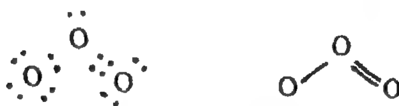
हम O_3 (ओजोन) के बारे में विचार करते हैं। इसकी संरचना निम्न प्रकार लिखी जा सकती है :



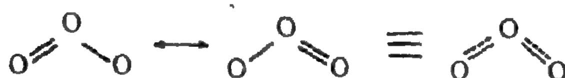
उपरोक्त संरचना में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु का अष्टक पूर्ण है। यह संरचना एक द्वि-बंध तथा एक एकल बंध को दर्शाती है, अर्थात इसको निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :



द्वि-बंध की लम्बाई एकल बंध से कम होती है। अत: यह अपेक्षा की जा सकती है कि अणु में दो बंधों की लंबाई समान नहीं होगी। परंतु प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात होता है कि दोनों बंधों की लम्बाई न केवल समान है, अपितु उनकी वास्तविक लंबाई द्वि-बंध तथा एकल-बंध की लंबाइयों के मध्य है। इन तथ्यों को ओजोन की केवल एक संरचना के आधार पर स्पष्ट नहीं किया जा सकता। परंतु O_3 की एक अन्य लूइस-संरचना भी संभव है :



इस संरचना में द्वि-बंध तथा एकल बंध की स्थिति (पहले संरचना की अपेक्षा) बदल गई है। वास्तव में केवल एक संरचना (पहली अथवा दूसरी) ओजोन की वास्तविक संरचना को स्पष्ट करने मे असमर्थ है, अत: यह माना गया है कि O_3 की वास्तविक संरचना इन दो संरचनाओं के मध्य है। प्रत्येक संरचना अनुनाद संरचना (Resonance Structure) अथवा कैनानिकल रूप (Canonical form) कहलाती है और वास्तविक संरचना अनुनाद संकर द्वारा प्रदर्शित की जाती है :



दो सिरे वाला तीर ($\longleftrightarrow$) दो कैनानिकल रूपों के मध्य अनुनाद प्रदर्शित करता है।

अनुनाद संरचनाओं का भौतिक अस्तित्व नही है। उदाहरणत: ओजोन की उपरोक्त सरचनाओं मे से किसी को भी प्रयोगशाला में बनाना संभव नहीं है। वास्तव में यह एक काल्पनिक सिद्धांत है जिसकी आवश्यकता O_3 सदृश अणुओं की वास्तविक संरचना स्पष्ट करने के लिए पड़ती है, क्योंकि इन अणुओं का वास्तविक व्यवहार केवल एक लूइस संरचना के आधार पर नहीं समझा जा सकता। अनुनाद सिद्धांत विशेष रूप से असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों की संरचना समझाने में अत्यधिक सहायक सिद्ध हुआ है।

अभ्यास

6.1 निम्न मे से तत्वो के प्रत्येक जोडे द्वारा निर्मित आयनिक यौगिकों की लूइस संरचनाएं तथा मूलानुपाती सूत्र लिखिए।
Na, O; K, S; Na, P; Mg, Br; Al, F; Ca, O; Li, S

6.2 निम्न तत्वों में से प्रत्येक का लूइस-प्रतीक लिखिए :
Na, Ca, B, Br, Xe, As, Ge

6.3 निम्न अणुओ तथा आयनो की लूइस संरचनाएं लिखिए :
F_2, PH_3, H_2S, $Si\,Cl_4$, C_3H_8, F_2O, Na^+, Br^-

6.4 तीन तत्वों के लूइस-प्रतीक निम्न हैं :


A· ·B· :C·

(i) प्रत्येक तत्व का आवर्त सारणी में समूह बताइए।

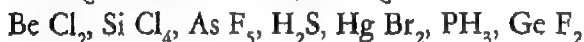
(ii) कौन से तत्व साधारणत: आयन बनायेंगे तथा आयनों पर कितना आवेश होगा ?

(iii) (अ) A तथा B व (ब) A तथा C के मध्य बने सहसंयोजक यौगिकों के सूत्र तथा लूइस संरचनाएं लिखिए।

6.5 निम्न यौगिको में कौन से वे परमाणु हैं जिनके अष्टक पूर्ण नहीं हैं :


SO_2, SF_2, SF_4, SF_6, OF_2, BCl_3, PCl_3

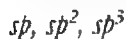
6.6 निम्न अणुओं की संयोजक-कोश-इलेक्ट्रॉन युग्म-प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर आकृति ज्ञात कीजिए :


$BeCl_2$, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, $HgBr_2$, PH_3, GeF_2

6.7 संयोजक-बंध सिद्धांत के आधार पर निम्न अणुओं की आकृतियां किस प्रकार स्पष्ट की जा सकती हैं ?


BeF_2, H_2O, NH_3, CH_4

6.8 (i) निम्न संकर कक्षको की आकृतियां बनाइए :


sp, sp^2, sp^3

(ii) σ तथा π बंध में अंतर स्पष्ट कीजिए।

6.9 सयोजक-बंध सिद्धांत के आधार पर निम्न को किस प्रकार समझाया जा सकता है :

(i) कार्बन-कार्बन द्वि-बंध

(ii) सिस-ट्रांस (Cis-Trans) समावयवों का अस्तित्व

6.10 SO_2 द्विध्रुवीय आघूर्ण प्रदर्शित करता है। इसका अणु रैखीय अथवा कोणीय है, कारण सहित समझाइये।

6.11 निम्न का द्विध्रुवीय-आघूर्ण क्या होगा :

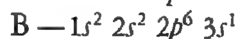
(i) AX_4 प्रकार का अणु जिसकी ज्यामिति वर्ग समतली है

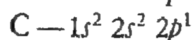
(ii) AX_5 प्रकार का अणु जिसकी ज्यामिति त्रिफलकीय-द्विपिरैमिडी है

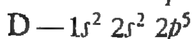
(iii) AX_6 प्रकार का अणु जिसकी ज्यामिति अष्टःफलकीय है।

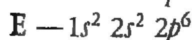
6.12 पांच परमाणुओं, A, B, C, D तथा E के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न हैं :


A — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$


B — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$


C — $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$


D — $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$


E — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

निम्न परमाणुओं वाले यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र लिखिए :

(क) A तथा D (ख) B तथा D (ग) केवल D (घ) केवल E

6.13 विषमलंबाक्ष गंधक (Rhombic Sulphur) क्रिस्टलीय पीला ठोस है जो CS_2 में विलेय परंतु जल में अविलेय है। यह विद्युत का सुचालक नहीं है। यह 386 K पर पिघल कर स्वच्छ पुआल के रंग जैसा (हल्का पीला, Straw Yellow) द्रव बनता है। यह द्रव विद्युत का चालक नहीं है। इसका श्यानता जल की श्यानता के समकक्ष है। निम्न में कौन सी संरचनाएं इस ठोस तथा द्रव के व्यवहार के अनुरूप हैं :

(i) S^+ तथा S^- आयनों वाले ठोस;
(ii) सल्फर परमाणुओं का धात्विक क्रिस्टल;
(iii) S_8 अणुओं का आण्विक क्रिस्टल;
(iv) सल्फर परमाणुओं का जाल वाले रवे,
(v) S^+ तथा S^- आयन युक्त आयनिक द्रव;
(vi) S_8 अणुओं का आण्विक द्रव;
(vii) मर्करी सदृश धात्विक द्रव।

6.14 निम्न पदार्थ ठोस अवस्था मे उपस्थित हैं :

(i) मेथेन (ii) सीजियम क्लोराइड (iii) जर्मेनियम (iv) लीथियम (v) ऑर्गन (vi) बर्फ।

उपरोक्त पदार्थों में निम्न का उदाहरण कौन सा पदार्थ है :

(अ) उच्च गलनांक वाला जालक ठोस;
(ब) कुचालक ठोस जो पिघलने पर सुचालक द्रव में परिवर्तित हो जाता है;
(स) उच्च विद्युत व तापीय चालक ठोस;
(द) कम गलनांक वाले ठोस जो वाण्डर वाल्स बलों के कारण बंधे है;
(ई) हाइड्रोजन बंध युक्त ठोस।

एकक : सात

कार्बन तथा उसके यौगिक

(CARBON AND ITS COMPOUNDS)

कार्बन के यौगिकों की संख्या अन्य सभी तत्वों द्वारा निर्मित यौगिकों की कुल संख्या से अधिक है।

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे;

- कार्बन तथा उसके यौगिकों, जैसे ऑक्साइड, हैलाइड तथा कार्बाइडों के रसायन के आधारभूत लक्षण;
- कार्बनिक यौगिकों के विविधता (Multiplicity) का कारण तथा उनके पृथक अध्ययन की आवश्यकता;
- कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. प्रणाली;
- दैनिक जीवन में विभिन्न ग्रुप के कार्बनिक यौगिकों का महत्व ।

यद्यपि पृथ्वी पटल में प्रचुरता की दृष्टि से कार्बन का 17वाँ स्थान है, फिर भी इसके यौगिकों की संख्या बहुत अधिक है कार्बनिक यौगिक सख्या में हाइड्रोजन के बाद दूसरे नम्बर पर आते है। प्रकृति मे कार्बन तथा इसके यौगिक प्रचुर मात्रा में उपलब्ध हैं। हीरा तथा ग्रेफाइट कार्बन तत्व के शुद्ध रूप हैं जबकि चारकोल तथा कोक अशुद्ध रूप हैं। चारकोल तथा कोक क्रमशः लकड़ी तथा कोयले को हवा की अनुपस्थिति में तीव्र गरम करने पर प्राप्त होते हैं। अनेक खनिजों में कार्बन संयुक्त अवस्था में कार्बोनेटों के रूप में पाया जाता है। वायु में कार्बन अल्प मात्रा में कार्बन डाइ ऑक्साइड के रूप में पाया जाता है।

सभी जीवित पदार्थों में कार्बनिक यौगिक उपस्थित होते हैं। वास्तव में कार्बन के बिना जीवन की कल्पना ही नही की जा सकती है। जीवित पदार्थों से उत्पन्न फॉसिल ईंधन जैसे लिग्नाइट, कोयले तथा तेल में कार्बनिक यौगिकों की प्रतिशतता अधिक होती है।

7.1 कार्बन तत्व (Elemental Carbon)

किसी तत्व का विभिन्न रूपों में उपलब्ध होने का गुण अपररूपता (Allotropy) कहलाता है। प्रकृति में उपलब्ध कार्बन के दो अपररूप हीरा तथा ग्रेफाइट है, जो अपनी भिन्न संरचनाओ (चित्र 6.17 तथा 6.18) के कारण विभिन्न गुण प्रदर्शित करते है।

हीरे में प्रत्येक कार्बन परमाणु sp^3 सकरण (sp^3 Hybridization) के अनुसार चतुष्फलकीय रूप में चार पडोसी (Neighbouring) कार्बन परमाणुओ के साथ बधा रहता है। इसके फलस्वरूप सुदृढ त्रिविमीय संरचना (Rigid Three Dimensional Structure) प्राप्त होती है। यही कारण है कि हीरा अत्यधिक कठोर पदार्थ है। दूसरी ओर ग्रेफाइट में प्रत्येक कार्बन sp^2 संकरण के साथ तीन कार्बन परमाणुओं से बंधा रहता है जिसके फलस्वरूप इनमें षट्कोणीय (Hexagonal) परतें बनती हैं। इस स्थिति मे कार्बन के चार मे से तीन इलेक्ट्रॉन बंध में इस्तेमाल होते हैं जबकि चौथा इलेक्ट्रॉन गतिशील अवस्था में रहता है। यही कारण है कि ग्रेफाइट विद्युत का सुचालक है। ग्रेफाइट की षट्कोणीय परते आपस में क्षीण वाण्डरवाल बलो (van der waals' forces) द्वारा जुड़ी रहती हैं जिसके कारण एक परत दूसरी पर फिसल जाती है। इसी कारण ग्रेफाइट मुलायम होता है। हीरा कठोर (Hard), पारदर्शक (Transparent) तथा विद्युत का कुचालक (Non Conductor of Electricy) है जबकि ग्रेफाइट अपारदर्शक (Opaque) तथा विद्युत का सुचालक है। कार्बन का तीसरा रूप काला कार्बन (काजल) (अर्थात कार्बन ब्लैक) है। यह प्रकृति में उपलब्ध नहीं है। इसको कार्बन और हाइड्रोजन के यौगिकों को वायु के सीमित प्रवाह मे जलाकर प्राप्त करते हैं। कार्बन के इन तीन रूपों का उपयोग उनके गुणों के अनुरूप करते हैं। जैसे हीरे का उपयोग वहाँ किया जाता है जहाँ कठोरता की आवश्यकता होती है जैसे वेधन बिट (Drilling Bits) में तथा अपघर्षी (Abrasives) के रूप में । ग्रेफाइट का उपयोग स्नेहक (Lubricant) के रूप में तथा शुष्क सेलों में करते हैं। काले कार्बन का उपयोग रबर टायरों की कठोरता बढ़ाने के लिए करते हैं। कार्बन तत्व के कम अशुद्ध रूपों, जैसे कार्बन-चारकोल तथा कोक (Coke) को मुख्यत: ईंधन के रूप में उपयोग करते हैं। इसके अतिरिक्त कोक का उपयोग धातुकी (Metallurgy) मे अपचायक के रूप में भी किया जाता है।

7.2 कार्बन के यौगिक (Carbon Compounds)

कार्बन द्वारा निर्मित यौगिकों को दो समूहों में विभक्त किया जा सकता है: (अ) वे यौगिक जिनमे कार्बन अन्य तत्वो जैसे ऑक्सीजन, हैलोजन, धातु आदि से सयुक्त होता है तथा उनमें कार्बन-कार्बन बंध नहीं होते है; (ब) वे यौगिक जिनमें कार्बन-कार्बन बंध होते हैं। ऐतिहासिक कारणों से प्रथम समूह के यौगिक अकार्बनिक यौगिक माने जाते हैं जबकि द्वितीय समूह के यौगिक कार्बनिक यौगिक कहलाते हैं।

7.3 कार्बन के अकार्बनिक यौगिक (Inorganic Compounds of Carbon)

कार्बन अनेक तत्वों के साथ सयुक्त होकर द्विअगी (Binary) यौगिक बनाता है, जैसे ऑक्साइड, हैलाइड तथा कार्बाइड। कार्बोनेट तथा बाइकार्बोनेट अस्थायी कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 के लवण है, जो अपघटित होकर कार्बन डाइ ऑक्साइड तथा जल बनाते हैं।

7.3.1 कार्बन के ऑक्साइड (Oxides of Carbon)

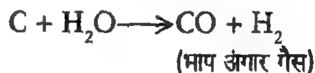
कार्बन वायु अथवा ऑक्सीजन में जलकर दो तरह के ऑक्साइड कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) तथा कार्बन डाइ ऑक्साइड (CO_2) बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड, कार्बन अथवा कार्बन युक्त ईधनों के अपूर्ण दहन के फलस्वरूप बनती है। उदाहरणत: यह स्वचालित वाहनों से निकलने वाले धुएं में उपस्थित होता है।



$$C + 1/2\, O_2 \longrightarrow CO$$

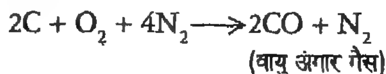
यह रंगहीन, गंधहीन तथा विषैली गैस है। कार्बन मोनोऑक्साइड लाल रक्त कोशिकाओं में उपस्थिति हीमोग्लोबिन (Haemoglobin) से अभिक्रिया करती है तथा उसके शरीर को ऑक्सीजन प्रदान करने की क्षमता को नष्ट कर सकती है।

दो औद्योगिक ईधनों, भाप-अंगार गैस (वाटर गैस, Water gas) तथा वायु अंगार गैस (प्रोड्यूसर गैस, (Producer gas) मे क्रमश: हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन के अतिरिक्त कार्बनमोनोऑक्साइड भी होती है। भाप-अंगार गैस (Water gas) तप्त कोक पर भाप प्रवाहित कर प्राप्त की जाती है।



$$C + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(भाप अंगार गैस)}}{CO + H_2}$$

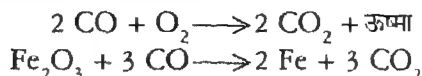
भाप के स्थान पर वायु प्रयोग करने पर वायु-अंगार गैस बनती है :



$$2C + O_2 + 4N_2 \longrightarrow \underset{\text{(वायु अंगार गैस)}}{2CO + N_2}$$

कार्बन मोनोऑक्साइड का और दहन करने पर कार्बन डाइऑक्साइड बनती है और ऊष्मा मुक्त होती है।

अतः भाप-अंगार गैस तथा वायु-अंगार गैस प्रमुख औद्योगिक ईंधन गैसें है। कार्बन मोनोऑक्साइड प्रबल अपचायक भी होने के कारण अनेक धातु आक्साइडों को धातु मे अपचयित कर देती है .



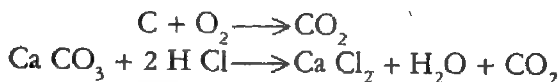
$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + \text{ऊष्मा}$$
$$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

कार्बन डाइ ऑक्साइड रगहीन तथा वायु से भारी गैस है। यह जल में अल्प विलेय है। यह कार्बन मोनोऑक्साइड की तरह विषैली नहीं है, परन्तु यह जन्तुओ तथा मनुष्यो के जीवित रहने में सहायक भी नहीं है। यह कार्बन तथा अन्य फॉसिल-ईंधनो के दहन के फलस्वरूप बनती है तथा वायु मण्डल मे अल्प भात्रा मे उपस्थित रहती है। कार्बन मोनोऑक्साइड तथा कार्बन डाइ आक्साइड के कुछ भौतिक गुण तालिका 7.1 मे दिये गये हैं। प्रयोगशाला में कार्बन डाइऑक्साइड कार्बोनेटो पर अम्लों की क्रिया द्वारा प्राप्त की जाती है।

सारणी 7.1

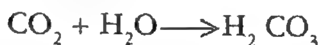
CO तथा CO_2 के कुछ गुण

गुण	*CO*	*CO_2*
गलनाक (K)	68	216.4 (5.2 atm पर)
क्वथनाक (K)	81.5	194.5 (उर्ध्वपातन होता है)
(273 K पर घनत्व gL^{-1})	1.250	1.977
C–O बध लम्बाई (pm)	112.8	116.3
$\Delta H_f / kJ\,mol^{-1}$	110.05	−393.5



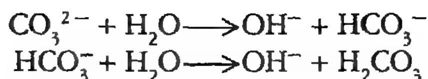
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$Ca\,CO_3 + 2\,H\,Cl \longrightarrow Ca\,Cl_2 + H_2O + CO_2$$

कार्बन-डाइ ऑक्साइड जल मे घुल कर कार्बोनिक अम्ल बनाती है।



$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2\,CO_3$$

कार्बन डाइ ऑक्साइड की जल में विलेयता दाब बढाने पर बढती है। सोडा वाटर (Soda Water) तथा अन्य वातित मृदु पेय (Aerated Soft Drinks) कार्बन डाइ ऑक्साइड को दाब के प्रभाव में जल में विलेय कर (तथा उसमे रंगकारक (Colouring Agents) तथा सुगंधित पदार्थ (Flavouring Agents) मिलाकर तैयार किये जाते है। कार्बोनिक अम्ल दुर्बल द्विक्षारकी (Dibasic) अम्ल है जो दो प्रकार के लवण बनाता है, हाइड्रोजन कार्बोनेट HCO_3^- तथा कार्बोनेट CO_3^{2-}। जलीय विलयन मे जल अपघटन के कारण दोनों ही लवण क्षारीय होते है।



$$CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow OH^- + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2CO_3$$

अनेक कार्बोनेट, जैसे $Na_2CO_3.10H_2O$ (धावन सोडा), K_2CO_3, $CaCO_3$ तथा $NaHCO_3$ (खाने का सोडा) औद्योगिक दृष्टि से महत्वपूर्ण रसायन है तथा इनका उद्योगों में व्यापक रूप से प्रयोग होता है। कुछ मुख्य कार्बोनेटों के उत्पादन तथा उपयोगों का वर्णन एकक 14 में किया गया है।

ठोस कार्बन डाइ ऑक्साइड जिसको सूखा बर्फ (Dry Ice) भी कहते है, को उच्च दाब पर ठंडा करके प्राप्त करते हैं। यह बिना पिघले ठोस अवस्था से सीधे गैस में परिवर्तित हो जाती है, इसीलिए इसको सूखा बर्फ (Dry Ice) कहते हैं। इसका उपयोग शीतलक (Coolant) के रूप में खाने के पदार्थों को सड़ने से बचाने के लिए खाद्य उद्योग (Food Industry) में किया जाता है।

यद्यपि अनेक धातुओं के कार्बोनेट उपलब्ध हैं, परंतु केवल क्षार धातुओं के बाईकार्बोनेट ही ठोस अवस्था में प्राप्य हैं। जल की अस्थायी कठोरता (Temporary Hardness) कैल्सियम तथा मैग्नीशियम बाइकार्बोनेटों की उपस्थिति के कारण होती है।

7.3.2 हैलाइड (Halide)

कार्बन के चारों संभव हैलाइड CF_4, CCl_4, CBr_4 तथा CI_4 ज्ञात हैं। इसके अतिरिक्त मिश्रित हैलाइड, जैसे $CFCl_3$, CF_2Cl_2 तथा CCl_3Br भी ज्ञात है। वे हैलाइड जिनमें विशेषत: फ्लुओरीन तथा क्लोरीन दोनों ही उपस्थित हों, रासायनिक दृष्टि से निष्क्रिय ज्वलनशील गैस अथवा द्रव होते हैं। इनका उद्योगो में वृहत मात्रा में उपयोग किया जाता है। कार्बन टेट्राक्लोराइड सामान्य विलायक है जबकि CF_2Cl_2 का प्रशीतक (Referigerant) के रूप में प्रयोग किया जाता है।

7.3.3 कार्बाइड (Carbide)

कार्बन उच्च ताप पर अधिक धन विद्युती तत्वों के साथ संयोग कर कार्बाइड बनाता है। सिलिकान कार्बाइड (SiC जिसको कार्बोरंडम भी कहते हैं), टंगस्टन कार्बाइड (WC) तथा कैल्सियम कार्बाइड (CaC_2) सामान्य कार्बाइडों के उदाहरण हैं। सिलिकान तथा टंगस्टन कार्बाइड अत्यधिक कठोर पदार्थ है। अत: इनका उपयोग अपघर्षक (Abrasives) के रूप में तथा काटने व छेदने वाले औजारों को बनाने के लिए किया जाता है। कैल्सियम कार्बाइड ऐसिटिलीन (C_2H_2) गैस का मुख्य स्रोत है जिसका उपयोग वेल्डिंग के लिये होता है।

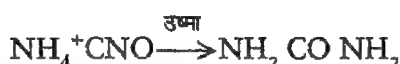


$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O \longrightarrow + Ca\,(OH)_2$$

7.4 कार्बन द्वारा निर्मित कार्बनिक यौगिक

प्रारंभ में रासायनिक यौगिकों को दो भागों मे वर्गीकृत किया गया था। निर्जीव पदार्थों, जैसे खनिज, तथा चट्टानों से प्राप्त होने वाले यौगिकों को "अकार्बनिक यौगिक" कहा गया जबकि पौधों तथा जंतुओं सदृश

जीवित स्रोतों से उपलब्ध होने वाले यौगिक "कार्बनिक यौगिक" (Organic Compounds) कहलाये। प्रारम्भ में कार्बनिक यौगिकों के विषय में यह गलत धारणा थी कि जीवित पदार्थों में उनके संश्लेषण के लिए एक "जैव शक्ति" का होना आवश्यक था और इसीलिए यह समझा गया कि उनका प्रयोगशाला में संश्लेषण संभव नहीं था। परंतु उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारंभ में रसायन शास्त्र के तीव्र विकास के फलस्वरूप यह धारणा निर्मूल पाई गई। 1828 में वोहलर ने अकार्बनिक यौगिक, अमोनियम साइनेट से यूरिया (पेशाब में उपस्थित) का संश्लेषण किया था।

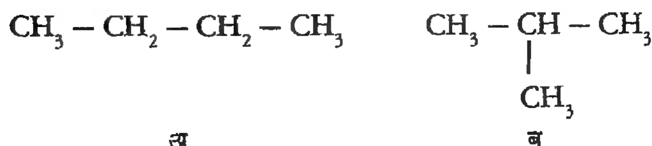


$$NH_4^+CNO \xrightarrow{\text{उष्मा}} NH_2\,CO\,NH_2$$

लेवाशिए ने गुणात्मक तथा मात्रात्मक विश्लेषण (देखिए एकक 18) के आधार पर यह प्रदर्शित किया कि कार्बनिक यौगिक कुछ ही तत्वों द्वारा निर्मित है तथा उन सबमें कार्बन उपस्थित हैं। कोल्बे, केकुले तथा बर्थोलेट जैसे प्रारंभिक रसायनज्ञों (Pioneer Chemists) के अथक परिश्रम के फलस्वरूप कार्बनिक रसायन, रसायन शास्त्र की एक स्वतंत्र शाखा के रूप में विकसित हुई। कार्बनिक यौगिकों में कार्बन के अतिरिक्त साधारणतः हाइड्रोजन, आक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फॉस्फोरस तथा हैलोजन भी उपस्थित होते हैं।

इस समय 50 लाख से अधिक कार्बनिक यौगिक ज्ञात हैं। यह संख्या कुल ज्ञात यौगिकों की संख्या की 90% है। अतः कार्बनिक रसायन का विधिवत-अध्ययन करने से पूर्व यह समझना आवश्यक है कि इतनी बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों के पाए जाने का कारण क्या है। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, कार्बन अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ संयुक्त होकर जितनी सरलता से कार्बन-कार्बन बंध बनाता है इतनी आसानी से कोई भी अन्य तत्व अपने ही परमाणुओं से संयुक्त होकर बंध नहीं बनाता। परमाणु का स्वयं के साथ बंध बनाने का गुण **श्रृंखलन** (Catenation) कहलाता है। कार्बन-कार्बन बंध कार्बन-हाइड्रोजन अथवा कार्बन-ऑक्सीजन बंध की अपेक्षा अधिक दृढ़ होते हैं। इसके विपरीत सिलिकान-सिलिकान बंध सिलिकान-ऑक्सीजन बंध की अपेक्षा अधिक कमजोर होता है। यही कारण है कि प्रकृति में सिलिकान-ऑक्सीजन बंध (सिलिका तथा सिलिकटों के रूप में) प्रचुर मात्रा में उपलब्ध है।

कार्बनिक यौगिकों की प्रचुरता का दूसरा कारण समावयता (Isomerism) है। ऐसे दो या दो से अधिक यौगिक जिनका अणुसूत्र समान हो परंतु जिनमें परमाणुओं की व्यवस्था भिन्न हो, समावयव (Isomer) कहलाते हैं। उदाहरणतः C_4H_{10} अणुसूत्र के दो यौगिक हैं। यौगिक (अ) नार्मल-ब्यूटेन है जबकि दूसरा यौगिक (ब) 2-मेथिल प्रोपेन है। इनमें कार्बन परमाणुओं की व्यवस्था भिन्न है तथा दोनों के गुण भी भिन्न हैं। उदाहरणतः



अ एवं ब का क्थनांक क्रमश: 272 K तथा 261 K हैं। समावयवता का विस्तृत वर्णन इस पुस्तक में आगे किया जाएगा।

कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन अकार्बनिक यौगिकों से पृथक करने के कई कारण हैं। प्रथम, इनकी संख्या बहुत अधिक है। दूसरा कारण यह है कि अकार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाएं अधिकतर आयनिक है तथा शीघ्रतापूर्वक होती हैं जबकि कार्बनिक अभिक्रियाओं में साधारणत: सहसंयोजक बंध भाग लेते हैं जिसके कारण वे धीमी गति से होती हैं। यद्यपि कार्बनिक यौगिकों की संख्या अत्यंत अधिक है फिर भी उनकी अभिक्रियाओं को कुछ वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। क्रियात्मक समूहों (Functional Groups) के आधार पर कार्बनिक यौगिको को कुछ वर्गों में विभाजित किया जाता है। क्रियात्मक समूह की परिभाषा खण्ड 7.5.2 में दी गई है। समान क्रियात्मक समूह वाले दो यौगिकों की अभिक्रियाएं समान होती हैं। यही कारण है कि कार्बनिक रसायन का अध्ययन अपेक्षाकृत आसान है।

दैनिक जीवन में कार्बनिक यौगिकों का काफी महत्त्व है। सभी जीव कार्बनिक यौगिकों जैसे कार्बोहाइड्रेट (शर्करा) तथा वसा से ऊर्जा प्राप्त करते हैं तथा उनकी वृद्धि ऐमीनोअम्लों तथा प्रोटीन के कारण होती है वे भी कार्बनिक यौगिक हैं। न्यूक्लिक अम्लों (कार्बनिक यौगिक) के माध्यम से वंशानुगत लक्षण एक पीढ़ी से अगली पीढ़ी में जाते हैं। हम जो कपड़े पहनते हैं चाहे वे प्राकृतिक रेशों जैसे रुई, ऊन तथा रेशम से बने हों, या कृत्रिम रेशों जैसे पॉलिस्टर से, वे सभी कार्बनिक यौगिक ही है। अधिकांश औषधियाँ भी कार्बनिक यौगिक हैं। कृषि के क्षेत्र में भी कार्बनिक यौगिकों का विस्तृत उपयोग होता है। उर्वरक जैसे यूरिया कीटनाशक जैसे डी.डी.टी. (DDT) मैलाथियान (Malathion) तथा गैमेक्सीन (Gammaxene) तथा वनस्पति-वृद्धि नियंत्रक (Plant Growth Regulators) सभी कार्बनिक यौगिक हैं। हमारे मुख्य ऊर्जा-स्रोत, फॉसिल-ईंधन जैसे कोयला, लिग्नाइट, पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस इत्यादि सभी की कार्बनिक उत्पत्ति है। प्राकृतिक तथा कृत्रिम दोनों ही प्रकार के बहुलक (Polymers) जैसे लकडी, रबड़, कागज तथा प्लास्टिक भी कार्बनिक यौगिकों द्वारा ही निर्मित हैं।

7.5 कार्बनिक यौगिकों का नामकरण (Nomenclature of Organic Compounds)

जैसा कि पहले जिक्र किया गया है, आज लाखों कार्बनिक यौगिक ज्ञात हैं। उनका विस्तृत तथा विधिवत् अध्ययन करने के लिए नामकरण की एक निश्चित प्रणाली विकसित की गई है। इस प्रणाली को आई.यू.पी.ए.सी. (इण्टरनेशनल यूनियन ऑफ प्यौर एण्ड ऐप्लाइड केमिस्ट्री) कहते हैं। इस पुस्तक में सभी कार्बनिक यौगिकों के नामकरण के लिए इसी प्रणाली का उपयोग किया गया है। अनेक सामान्य नाम अभी भी काफी प्रचलित हैं जिनको कोष्ठक मे दिया गया है।

7.5.1 हाइड्रोकार्बन (Hydrocarbon)

ऐसे यौगिक जिसमें केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन होते हैं हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं। केवल कार्बन-कार्बन एकल बंध युक्त हाइड्रोकार्बन, संतृप्त हाइड्रोकार्बन (Saturated Hydrocarbon) कहलाता है। इसका

आई.यू.पी.ए.सी. नाम ऐल्केन है। इनका पुराना नाम पैराफिन (लैटिन मे पैराफिन का अर्थ अल्प सक्रियता है) था। वे हाइड्रोकार्बन जिनमें कम से कम एक कार्बन-कार्बन द्वि-अथवा त्रि-बंध होता है, असंतृप्त हाइड्रोकार्बन (Unsaturated Hydrocarbon) कहलाते हैं। इस श्रेणी में ऐल्कीन, ऐल्काइन तथा एरीन आते हैं। संरचना के आधार पर (कार्बन परमाणुओं के व्यवस्था के अनुसार) हाइड्रोकार्बनों को तीन वर्गों मे विभाजित कर सकते हैं :

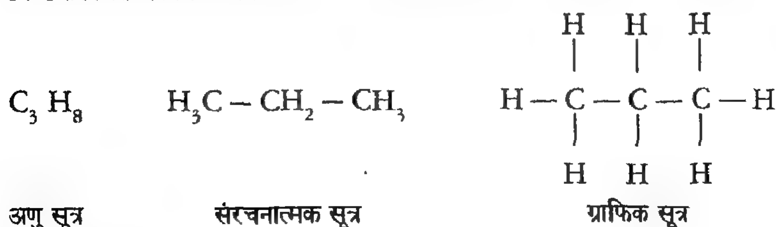
(1) ऋजु-श्रृंखला यौगिक (Straight Chain Compounds)
(2) शाखित-श्रृंखला यौगिक (Branched Chain Compounds)
(3) चक्रीय यौगिक (Cyclic Compounds)

ऐल्केनों का नामकरण : ऋजु-श्रृंखला यौगिक (Straight Chain Compounds) : जैसा कि नाम से ही स्पष्ट है, इन यौगिकों में कार्बन परमाणु संयुक्त होकर ऋजु-श्रृंखला का निर्माण करते हैं। इन यौगिकों के नाम के अंत में "एन" ("ane") आता है तथा नाम के प्रारंभ में पूर्वालग्न उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करता है (CH_4 से C_4H_{10} के अतिरिक्त एल्केनों में पूर्वालग्न पुराने नामों से लिये गये हैं)। 1 से 10 तक कार्बन युक्त ऐल्केनो के नाम नीचे दिए गए हैं :

(1)	CH_4	मेथेन	(6)	C_6H_{14}	हैक्सेन
(2)	C_2H_6	एथेन	(7)	C_7H_{16}	हैप्टेन
(3)	C_3H_8	प्रोपेन	(8)	C_8H_{18}	ऑक्टेन
(4)	C_4H_{10}	ब्यूटेन	(9)	C_9H_{20}	नोनेन
(5)	C_5H_{12}	पेण्टेन	(10)	$C_{10}H_{22}$	डेकेन

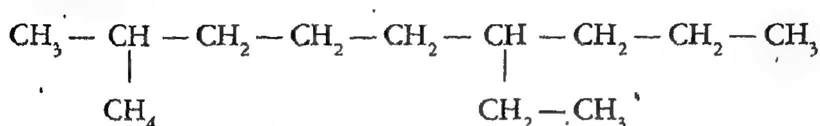
इस प्रकार एल्केनो का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} लिख सकते हैं। प्रत्येक यौगिक अपने से पहले वाले यौगिक में CH_2 के योग करने से प्राप्त होता है। यौगिको की ऐसी श्रेणी जिसमे दो क्रमिक सदस्यों के मध्य CH_2 का अंतर हो, सजातीय श्रेणी (Homologous Series) कहलाती है। किसी सजातीय श्रेणी के सदस्यो के भौतिक गुणों में क्रमिक परिवर्तन दृष्टिगोचर होता है जबकि रासायनिक गुणो में समानता होती है।

किसी यौगिक को उसके अणु सूत्र, संरचनात्मक सूत्र तथा ग्राफिक या विस्तृत सूत्र से प्रदर्शित कर सकते हैं। उदाहरणत: प्रोपेन को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है :



अधिकतर संरचनात्मक सूत्र का ही उपयोग किया जाता है।

शाखित-श्रृंखला यौगिक (Branched Chain Compounds) : इन यौगिको मे सभी कार्बन परमाणु रैखिक क्रम में नहीं होते। अपितु कुछ कार्बन एक या अधिक स्थानों पर शाखा के रूप में उपस्थित रहते हैं, जैसे निम्न यौगिक में,

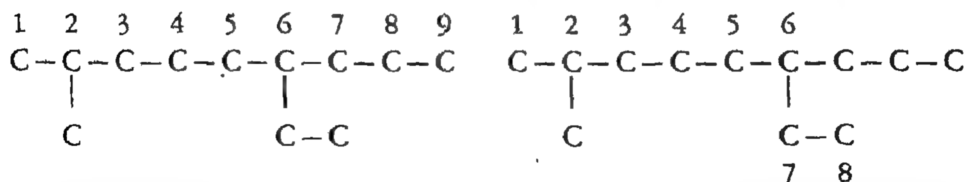


ये यौगिक भी ऐल्केन हैं जिनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है। शाखित होने के कारण इनके नामकरण के लिए विशेष विधि अपनानी पड़ती है। इसके लिए ऐल्किल समूहों का उपयोग किया जाता है। ऋजु श्रृंखला के ऐल्केन से एक हाइड्रोजन हटाने पर प्राप्त एकल संयोजक समूह ऐल्किल समूह कहलाता है। श्रृंखला में जहां से हाइड्रोजन हटाया जाता है, उस स्थिति को निम्नतम संख्या द्वारा इंगित करते हैं। इस प्रकार CH_4 से एक हाइड्रोजन हटाने पर CH_3 प्राप्त होता है जिसे मेथिल समूह कहते हैं। ऐल्किल समूह का नाम प्राप्त करने के लिए संबधित ऋजु-श्रृंखला ऐल्केन के नाम के अंत में से 'एन' (ane) हटाकर 'इल' (yl) जोड़ देते हैं। इसके कुछ उदाहरण नीचे दिए गए है:

हाइड्रोकार्बन		**ऐल्किल समूह**	
अणु सूत्र	*नाम*	*संरचनात्मक समूह*	*नाम*
CH_4	मेथेन	CH_3-	मेथिल
C_2H_6	एथेन	CH_3CH_2-	एथिल
C_4H_{10}	ब्यूटेन	$CH_3CH_2CH_2CH_2$-	1-ब्यूटिल
$C_{10}H_{22}$	डेकेन	$CH_3(CH_2)_8CH_2$-	1-डेसिल
		$CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH_2CH_3$	6 डेसिल के जगह पर 4-डेसिल

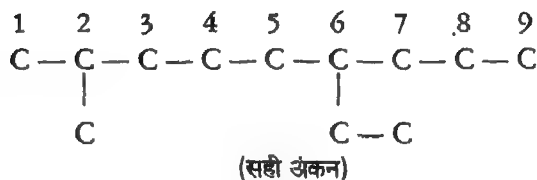
किसी शाखित ऐल्केन का नाम हम निम्न विधि द्वारा प्राप्त करते हैं :

(1) सर्वप्रथम अणु में सबसे लंबी कार्बन-कार्बन श्रृंखला की पहचान करते हैं। पिछले पृष्ठ पर दिए गए उदाहरण में सर्वाधिक लंबी श्रृंखला में 9 कार्बन हैं :

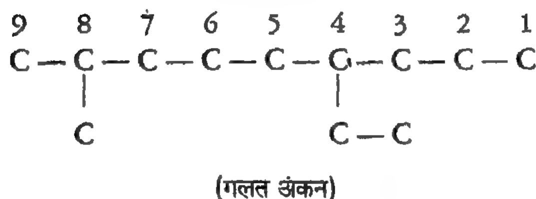


(2) अब कार्बन श्रृंखला के परमाणुओ का एक सिरे से दूसरे सिरे तक अंकन करते हैं ताकि ऐल्किल समूह

(अथवा पार्श्व श्रृंखला) की स्थिति प्रदर्शित की जा सके। परंतु अंकन इस प्रकार किया जाता है कि प्रतिस्थापित कार्बन परमाणुओं को निम्नतम संख्या प्राप्त हो। इस प्रकार निम्न उदाहरण में अंकन बाएं से दाएं ओर किया जाएगा क्योंकि इस स्थिति में प्रतिस्थापित कार्बनों की संख्या 2 तथा 2 है न कि दाएं से बाएं और क्योंकि इस स्थिति में उनकी संख्या 4 तथा 8 है:



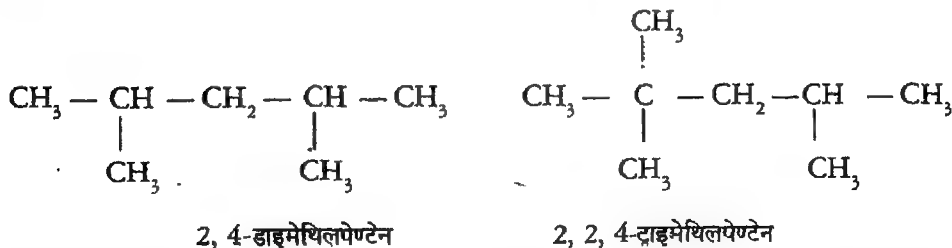
(सही अंकन)



(गलत अंकन)

(3) पूर्ण नाम प्राप्त करने के लिए प्रतिस्थायी ऐल्किल समूहों के नाम मूल ऐल्कन के नाम के पहले लिखते हैं तथा उनकी स्थितियां उचित अंकों द्वारा प्रदर्शित की जाती है। विभिन्न ऐल्किल समूह होने की दशा में उनके नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखते हैं। ऊपर दी गई उदाहरण का पूर्ण नाम 6-एथिल-2मेथिलनोनेन है। ध्यान देने योग्य बात है कि अंक तथा ऐल्किल समूह के नाम के मध्य हाइफन (–) है जबकि मेथिल व नोनेन मे मध्य रिक्त स्थान नहीं है।

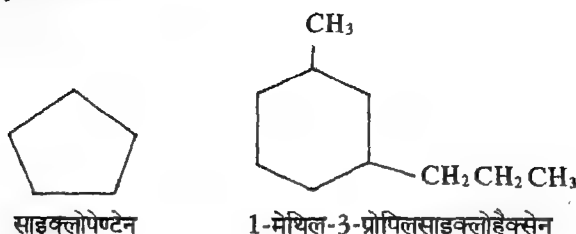
(4) दो अथवा अधिक समान ऐल्किल समूह उपस्थित होने की दशा में अंकों मे मध्य अर्ध विराम लगाते हैं तथा ऐल्किल समूह के नाम के पहले उचित पूर्वलग्न (जैसे डाइ, ट्राइ आदि) का उपयोग करते हैं।



2, 4-डाइमेथिलपेण्टेन 2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेण्टेन

चक्रीय यौगिक (Cyclic Compound) : चक्रीय यौगिक का नाम संबंधित ऐल्केन के नाम में "साइक्लो" पूर्वलग्न लगाकर प्राप्त किया जाता है। पार्श्व-श्रृंखला उपस्थित होने की दशा मे उन्हीं नियमों का पालन करते हैं जिनका वर्णन ऊपर किया गया है। उदाहरणत: निम्न चक्रीय यौगिकों के नाम क्रमश: साइक्लोपेण्टेन तथा

1-मेथिल-3-प्रोपिलसाइक्लोहेक्सेन हैं :



साइक्लोपेण्टेन 1-मेथिल-3-प्रोपिलसाइक्लोहैक्सेन

7.5.2 क्रियात्मक समूह (Functional groups)

क्रियात्मक समूहो के कारण कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की प्रक्रिया सरल हो जाती है। क्रियात्मक समूह वह परमाणु अथवा परमाणु समूह है जिसके कारण वह यौगिक (जिसमें क्रियात्मक समूह उपस्थित है) कुछ विशिष्ट रासायनिक गुण दर्शाता है। उदाहरणतः ऐल्कोहलीय क्रियात्मक समूह को $-O-H$ तथा कार्बोक्सिलिक समूह को $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H$ द्वारा प्रदर्शित करते हैं। समान क्रियात्मक समूह वाले सभी यौगिक रासायनिक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं। उदाहरण स्वरूप सभी ऐल्कोहल, CH_3OH, CH_3CH_2OH तथा $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ सोडियम के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजन मुक्त करते हैं।



$$2\,R-OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,RONa + H_2$$

जहां $R = CH_3-$ या CH_3CH_2 या $CH_3-CH-CH_3$

रासायनिक गुणों में समानता का कारण यह है कि कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन बंध मजबूत होते है और आसानी से विच्छेदित नहीं हो पाते परंतु $-O-H$ बंध के दुर्बल होने के कारण ये शीघ्रतापूर्वक अभिक्रिया करते है। समान क्रियात्मक समूह वाले सभी अणु साधारणतः समान लक्षण दर्शाते हैं भले ही अणु के शेष भाग की संरचना कुछ भी हो। इसके अपवाद भी हैं, विशेषतः जब अणु का आकार काफी बढ़ा हो अथवा उसमें दो अथवा अधिक क्रियात्मक समूह एक दूसरे के समीप हों। कार्बनिक यौगिकों को क्रियात्मक समूह के आधार पर विभिन्न समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है। अतः कार्बनिक यौगिकों के नामकरण से पूर्व क्रियात्मक समूहों का नाम जानना आवश्यक है। प्रमुख क्रियात्मक समूहों के नाम तालिका 7.2 में दिए गए हैं।

***कार्बनिक यौगिकों का नामकरण** (Naming an Organic Compounds)* : तालिका 7.2 की सहायता से किसी भी कार्बनिक यौगिक का नाम आसानी से जाना जा सकता है। इसके लिए निम्न क्रम अपनाया जाता है।

सारणी 7.2
कुछ प्रमुख क्रियात्मक समूह

यौगिकों का समूह (क्रियात्मक समूह)	*क्रियात्मक समूह की संरचना*	*आई.यू.पी.ए.सी. अनुलग्न (s)* अथवा पूर्वलग्न (P)*	उदाहरण	
ऐल्केन	—	— एन (s)	ब्यूटेन	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
ऐल्कीन	$C=C$	— ईन (s)	1-ब्यूटीन	$CH_2{=}CHCH_2CH_3$
ऐल्काईन	$C \equiv C$	— आईन (s)	1-ब्यूटाइन	$CH{\equiv}C\,CH_2CH_3$
ऐरीन	—	—	बेंजीन =	
ऐल्कोहॉल	— OH	ऑल	2-ब्यूटेनॉल	$CH_3\underset{\mid\atop OH}{C}HCH_2CH_3$
ईथर	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-O-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}$	—	एथॉक्सीएथेन अथवा डाइएथिल ईथर	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
ऐल्डिहाइड	$-\underset{H}{C}-O$	ऑल	1-ब्यूटनेल	$CH_3CH_2CH_2CHO$
कीटोन	$-\underset{\mid}{C}{=}O$	ओन	2-ब्यटेनोन	$CH_3\underset{\parallel\atop O}{C}CH_2CH_3$
हैलाइड	—X (X=F, Cl, Br, I)	हैलोजनो (p) अथवा इल हैलाइड	1-ब्रोमोब्यूटेन अथवा नार्मल ब्यूटिलब्रोमाइड	$CH_3(CH_2)_3Br$
नाइट्रो	$-NO_2$	नाइट्रो (p)	1-नाइट्रो ब्यूटेन	$CH_3(CH_2)_3NO_2$

यौगिक का समूह (क्रियात्मक समूह)	क्रियात्मक समूह की संरचना	आई.यू.पी.ए सी. अनुलग्न (s) अथवा पूर्वलग्न (P)	उदाहरण	
ऐमीन	$—NH_2$, $—NH_2$, $—N—$	एमीनो (p) अथवा ऐमीन	2 ऐमीनो ब्यूटेन अथवा 2-ब्यूटेनऐमीन	$CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	$—C(=O)—OH$	-ओइक अम्ल	ब्यूटेनाइक अम्ल	$CH_3CH_2CH_2COOH$
कार्बोक्सिलेट आयन	$—C(=O)=O$	-आएट (s)	सोडियम ब्यूटेनोएट	$CH_3CH_2CH_2COONa$
ऐसिड ऐन्हाइड्राइड	$—C(=O)—O—C(=O)=$	ओइक एन्हाइड्राइड (s)	ब्यूटेनोइक ऐन्हाइड्राइड	$CH_3CH_2CH_2C=O$ / O / $CH_3CH_2CH_2C=O$
एमाइड	$C(=O)NH_2$, $—C(=O)NHR$, $—C(=O)NR_2$	-एमाइड (s)	ब्यूटेनेमाइड	$CH_3CH_2CH_2C(=O)NH_2$
ऐसिलहैलाइड	$C(=O)X$	-ओयिलहैलाइड (s)	ब्यूटेनोयिल क्लोराइड	$CH_3CH_2CH_2C(=O)Cl$

* अनुलग्न अथवा पूर्वलग्न (यु) संबंधित मूल संतृप्त हाइड्रोकार्बन में संयुक्त कर देते हैं।

प्रथम पद : यौगिक मे उपस्थित क्रियात्मक समूह को पहले निश्चित किया जाता है ताकि उसके आधार पर पूर्वालग्न अथवा अनुलग्न को निश्चित किया जा सके।

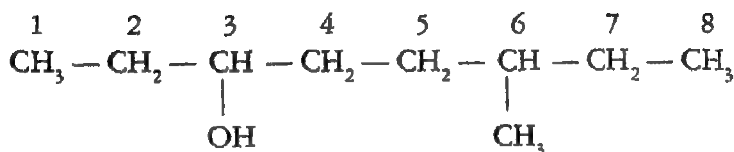
द्वितीय पद: क्रियात्मक समूह वाले सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला को निश्चित करते हैं ताकि मूल संतृप्त ऐल्केन का नाम प्राप्त हो सके।

तृतीय पद: कार्बन श्रृंखला का एक सिरे से दूरे सिरे तक अंकन करतें हैं। यह अंकन इस प्रकार करते हैं कि उस कार्बन को जिस पर क्रियात्मक समूह उपस्थिल है, निम्नतम अंक मिल सकें।

चतुर्थ पद: इसके पश्चात्, यौगिक का नाम प्राप्त हो जाता है।

कुछ विशिष्ट उदाहरण नीचे दिये गये हैं।

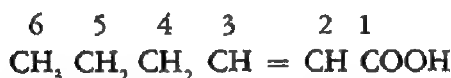
उदाहरण 7.1



हल

1. ऐल्कोहलीय समूह के उपस्थित होने के कारण इसका अनुलग्न-ऑल (— Ol) है।
2. — OH — समूह वाले दीर्घतम श्रृंखला में 8 कार्बन हैं। अत: संबंधित संतृप्त हाइड्रोकार्बन ऑक्टेन है।
3. कार्बन 3 पर — OH तथा कार्बन-6 पर मेथिल समूह है।
4. इसलिए यौगिक का उपर्युक्त नाम 6-मेथिल-3-ऑक्टेनॉल है।

उदाहरण 7.2



हल

1. उपरोक्त यौगिक में दो क्रियात्मक समूह-ऐल्कीन व कार्बोक्सिलिक अम्ल उपस्थित हैं, अत: दोनों ही को अनुलग्न से प्रदर्शित करता चाहिए। इसके लिए ईन तथा—ओइक अम्ल को संयुक्त कर इनोइक अम्ल अनुलग्न प्राप्त करते हैं।
2. दीर्घतम कार्बन श्रृंखला में छ: कार्बन होने के कारण मूल हाइड्रोकार्बन हेक्सेन है।
3. द्वि-बंध दूसरे कार्बन परमाणु के साथ हैं।
4. अत: यौगिक का पूर्ण नाम 2—हैक्सीनोइक अम्ल (2—Hexenoic acid) है।

***नाम के आधार पर संरचना लिखना** (Deriving the Structure from the Name) :*
इसी प्रकार, नाम ज्ञात होने पर यौगिक की संरचना लिखी जा सकती है, जैसा कि निम्न उदाहरणों से स्पष्ट है।

उदाहरण 7.3 5-क्लोरो-2-पेण्टेनोन

हल

1. जैसा कि पेण्टा इंगित करता है कि उपरोक्त यौगिक मे 5-कार्बन युक्त श्रृंखला उपस्थित है।



$C-C-C-C-C-C$

2. दूसरे कार्बन पर कीटो समूह तथा पाँचवे कार्बन पर क्लोरीन उपस्थित है।

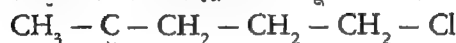


$C-C-C-C-C-Cl$



O

3. उपरोक्त रचना को हाइड्रोजन द्वारा पूर्ण करने पर निम्न संरचना प्राप्त होती है।



$CH_3-C-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$

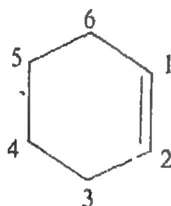




उदाहरण 7.4 3-नाइट्रोसाइक्लोहैक्सीन

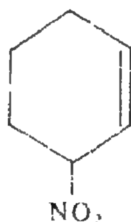
हल

1. साइक्लोहैक्सीन में छः सदस्यीय वलय है और अनुलग्न "ईन" एक द्वि-बंध इंगित करता है।



उपरोक्त सरचना में कार्बन परमाणुओं का अंकन भी दिखाया गया है।

2. 3-नाइट्रो पूर्वलग्न यह प्रदर्शित करता है कि कार्बन पर नाइट्रो समूह उपस्थित है।
3. अत: पूर्ण सरचना निम्न है :



7.6 सामान्य कार्बनिक यौगिक (Some Common Organic Compounds)

इस खण्ड में कुछ प्रमुख कार्बनिक यौगिक तथा उनके उपयोग दिये गये है। तालिका 7.2 मे दिये गये

क्रियात्मक समूहों के आधार पर मुख्य उदाहरण दिये गये हैं। इन यौगिको का विस्तृत विवरण आगे की इकाइयों में दिया जायेगा।

ऐल्केन (Alkane) : पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस मुख्य रूप से विभिन्न ऐल्केनों के मिश्रण हैं। परिष्कृत करने पर इनसे द्रवित पेट्रोलियम गैस (Liquified Petroleum Gas), पैट्रोल, कैरोसीन, डीजल, भट्ठी तेल तथा मोम प्राप्त होते हैं। इन यौगिकों में कार्बन की मात्रा क्रमशः बढ़ती जाती है। इन यौगिकों के उपयोगों से सभी परिचित हैं।

ऐल्कीन (Alkene) : पेट्रोलियम के परिष्करण के फलस्वरूप निम्न ऐल्कीन प्राप्त होते हैं। इन यौगिकों का उपयोग मुख्यत: बहुलकों जैसे पॉलिएथिलीन (एथीन से), पॉलिप्रोपिलीन (प्रोपीन से), संश्लेषित रबर (1, 3– ब्यूटाडाइन से) इत्यादि के उत्पादन में होता है। इसके अतिरिक्त कुछ अन्य यौगिको, जैसे, ऐल्कोहल, ऐल्डिहाइड तथा कीटोनों का भी वृहत परिमाण में उत्पादन इन्हीं से किया जाता है।

ऐल्काइन (Alkyne) : इस वर्ग का सबसे प्रमुख यौगिक एथिन (ऐसिटिलीन) हैं जिसका उपयोग वेल्डिंग में किया जाता है।

ऐरीन (Arene) : ये ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन भी कहलाते हैं। सरल ऐरीनो, जैसे, बैंजीन, टॉलूइन तथा जाइलीन से संश्लेषित अपमार्जक, रेशे तथा विस्फोटक पदार्थ (जैसे टी.एन.टी.) बनाये जाते हैं। नैप्थलीन गोलियों को कीट-विकर्षक के रूप मों इस्तेमाल करते हैं। इसके अतिरिक्त नैफ्थलीन तथा ऐंथ्रासीन के व्युत्पन्नों का उपयोग रंजको को संश्लेषित करने के लिये होता हैं जिनको कपड़ा-उद्योग में इस्तेमाल करते हैं। ऐरीनों के मुख्य स्रोत पैट्रोलियम तथा कोयला है।

ऐल्कोहल (alcohols) : इस वर्ग के दो प्रमुख ऐल्कोहाल मेथेनॉल तथा एथेनॉल है। मेथेनॉल का सश्लेषण पेट्रोलियम से प्राप्त रसायनों से किया जाता है जबकि एथेनॉल का उत्पादन एथीन से या शर्करा व स्टार्च के किण्वन (Fermentation) से किया जाता है। दोनों ही रसायनों का उद्योगो में उपयोग किया जाता है। एथेनॉल को ईंधन के रूप में विकसित करने की काफी संभावना है। इसका लाभ यह है कि इसको गन्ने के तरह से प्राकृतिक पदार्थों से प्राप्त किया जा सकता है। 2-एथिलहैक्सानॉल से प्राप्त यौगिको को प्लास्टिकों में मृदुकारी (Softener) के रूप में इस्तेमाल करते हैं। 1, 2-एथेन डाइऑल (एथिलीन ग्लाइकॉल) से डैक्रान (संश्लेषित रेशा, Synthetic Fibres) बनाया जाता हैं जबकि 1,2,3 प्रोपेन ट्राइऑल (ग्लिसराल) का उपयोग श्रृंगार-प्रसाधन तथा मिष्ठान्न (कन्फैक्शनरी, Confectionery) में होता है।

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन (Aldehyde and ketones) : मेथनेल (फार्मेल्डिहाइड) तथा ऐथेनेल (ऐसिटैल्डिहाइड Acetaldehyde)प्रमुख रसायन है जिनका प्लास्टिक उद्योग मे कच्चे माल (Raw material) के रूप में उपयोग किया जाता है। इसके अतिरिक्त मेथेनेल एक प्रमुख रोगाणुनाशी तथा परिरक्षक (preservative) (फार्मेलिन) है। प्रोपेनोन (एसीटोन) तथा 2-ब्यूटेनोन (मेथिल एथिल कीटोन या MEK) प्रमुख प्रयोगशाला तथा औद्योगिक विलायक का कार्य करते है। साइक्लोहैक्सेनोन नाइलॉन के उत्पादन में मध्यवर्ती-रसायन का काम करता है।

हैलाइड (Halides) : मेथेन, एथेन तथा एथीन के क्लोरीनीकृत यौगिक, जैसे डाइक्लोरोमेथेन ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म), टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्रॉक्लोराइड), 1, 2 डाइक्लोरोएथेन,

ट्राइक्लोरोएथीन तथा टेट्राक्लोरोएथीन प्रमुख विलायकों के रूप में उपयोग में आते हैं। 1, 2 डाइब्रोमोएथेन अनाज के गोदामों में कीटनाशन के लिए धूमक (Fumigant) के रूप में इस्तेमाल होता है। प्रमुख कीटनाशक डी.डी.टी. में क्लोरीन होता है। 1-ब्रोमो, 1-क्लोरो 2, 2, 2 ट्राइफ्लोरोमीथेन एक प्रमुख निश्चेतक (Anaesthetic) यौगिक है। फ्रिऑन या डाइक्लोरो डाइफलोरो मेथेन का उपयोग प्रशीतण (Refrigeration) तथा ठंढा करने के संयन्त्रों में किया जाता है।

अम्ल (Acids) : मेथानोइक (Formic, Acid) तथा ऐथानोइक अम्ल (Acetic Acid) क्रमशः चींटियों (Ants) तथा सिरके (Vinegar) में उपस्थित होता है। ऐथानोइक अम्ल का उपयोग रेयॉन, प्लास्टिक तथा पेष्ट के उत्पादन में होता है। डोडेकानोइक अम्ल (C_{12}), हैक्साडेकोनोइक अम्ल (C_{16}) तथा आक्टाडेकानोइक (C_{18}) अम्लों के सोडियम तथा पोटैशियम लवण को साबुन के रूप में इस्तेमाल करते हैं। वनस्पति-तेल तथा वनस्पति घी भी इन्हीं दीर्घ-श्रृंखला वाले अम्लों से प्राप्त किये जाते हैं।

नाइट्रोयौगिक (Nitro Compound) : नाइटट्रोमेथे, नाइट्रोएथेन तथा नाइट्रोबेन्जीन उपयोगी औद्योगिक विलायक हैं। अनेक नाइट्रो यौगिक, जैसे नाइट्रोग्लिस्रॉल, नाइट्रोसेलुलोस तथा ट्राइनाइट्रोटालूइन (टी.एन.टी.) विस्फोटक पदार्थों के रूप में उपयोगी होते हैं।

ऐमीन (Amines) : ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक समूह वाले यौगिक ऐमीनो अम्ल कहलाता हैं। अनेक ऐमीनो अम्ल प्रोटीनों के घटक हैं जो वास्तव में जीवित पदार्थों की मुख्य रचना खंड होते हैं। इसके अतिरिक्त ऐमीन नाइलॉन के निर्माण में भी इस्तेमाल होते हैं। ऐरोमैटिक ऐमीन रंजक-उद्योग में प्रमुख मध्यवर्ती यौगिक हैं।

अभ्यास

7.1 अपररूपता (Allotropy) क्या है ? कुछ तत्वों के नाम बताइये जो अपररूपता प्रदर्शित करते हैं।

7.2 संरचना के आधार पर हीरे और ग्रेफाइट के गुणों में अंतर स्पष्ट कीजिए।

7.3 निम्न को रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा प्रदर्शित कीजिए :

(i) कार्बन डाइ ऑक्साइड का निर्माण (preparation of CO_2)

(ii) ऐसिटिलीन का निर्माण (preparation of Acetylene)

(iii) सोडियम कार्बोनेट विलयन के आधारभूत गुण

7.4 सूखा-बर्फ (Dry Ice) क्या होता है ? इसको यह नाम क्यों दिया गया है ?

7.5 समावयव (Isomers) क्या है ?

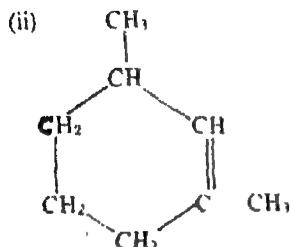
7.6 क्रियात्मक समूह (Functional group) क्या होता है ?

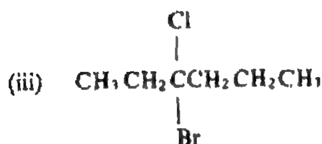
7.7 विभिन्न प्रकार के हाइड्रोकार्बनों के नाम बताइए।

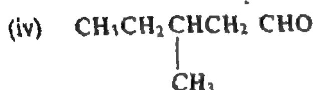
7.8 ऐल्केन अन्य हाइड्रोकार्बनों से किस प्रकार भिन्न होता है ?

7.9 निम्न यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए :

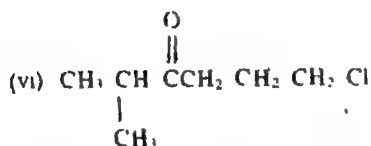
(i) 


(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

7.10 निम्न यौगिकों की संरचनाएं लिखिए :

(i) 3-हैक्सीनोइक अम्ल

(ii) 2-क्लोरो -2 मेथिल ब्यूटेनॉल

(iii) 5, 5 डाइएथिल -3- नोनेनॉल

(iv) 1-ब्रोमो -3- क्लोरोसाइक्लोहैक्सीन

(v) 4-नाइट्रो-1-पेण्टाईन

(vi) 1, 3 डाइऐमीनोप्रोपेन

7.11 निम्न क्रियात्मक समूहों की संरचनाएं लिखिए :

(अ) ऐल्डिहाइड

(ब) नाइट्रो

(स) कार्बोक्सिलिक अम्ल

(द) ईथर

एकक : आठ

ऊर्जा विज्ञान

(ENERGETICS)

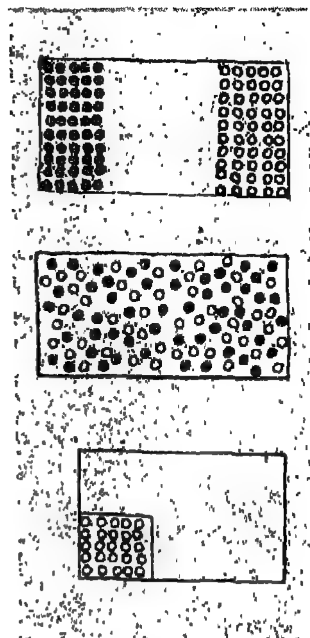
"उष्मा तथा ठण्ड प्रकृति के दो हाथ हैं जिसकी सहायता से वह सुचारु रूप से कार्य करती है"

उद्देश्य;

इस एकक में हम सीखेंगे:

- रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन की प्रकृति;
- उष्माक्षेपी (Exothermic) तथा उष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रियाओं में अंतर;
- ऊर्जा परिवर्तन को एंथैल्पी संकल्पना (Enthalpy Concept) के पदों में प्रदर्शित करना;
- एंथैल्पी परिवर्तन की सहायता से (Bond Energy) की गणना करना;
- ऊर्जा के विभिन्न स्रोत तथा उनका दैनिक जीवन में महत्व;
- एंट्रॉपी (Entropy) तथा मुक्त-ऊर्जा (Free Energy) के सिद्धांतों के आधार पर अभिक्रिया की दिशाएं ज्ञात करना।

प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया में परमाणुओं की पुनः व्यवस्था (Rearrangement) होती है। पहले के एकक में हम पढ़ चुके हैं कि किस प्रकार रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारकों का द्रव्यमान उत्पादों के द्रव्यमानों में परिवर्तित होता है। इस एकक में हम पढ़ेंगे कि रासायनिक अभिक्रिया में रासायनिक आबन्ध बनने तथा विखंडित होने के फलस्वरूप किस प्रकार ऊर्जा परिवर्तन होता है। हम रासायनिक गणित में ऊर्जा परिवर्तन को भी ध्यान में लेंगे।



सर्वप्रथम हम ऊर्जा-विज्ञान में प्रयुक्त होने वाले कुछ मौलिक पदों को परिभाषित करेंगे। निकाय (System), ब्राह्माण्ड (Universe) का वह भाग जिसका अध्ययन किया जाता है तथा शेष भाग को परिवेश (Surroundings) कहा जाता है। उदाहरण के लिए यदि हम किसी रासायनिक अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हैं तो अभिक्रिया मिश्रण (अर्थात् अभिकारक व उत्पाद) निकाय है जबकि समस्त शेष भाग (अभिक्रिया पात्र, बाहरी स्थान, आदि) परिवेश है।

प्रत्येक निकाय की ऊर्जा का एक निश्चित मान होता है। यह विभिन्न प्रकार से परिवेश को ऊर्जा प्रदान कर सकता है अथवा उससे ऊर्जा ग्रहण कर सकता है। उदाहरणार्थ, यदि निकाय का ताप उच्च होता है तो वह परिवेश को ऊर्जा प्रदान करता है जिसके फलस्वरूप निकाय का तापमान कम हो जाता है तथा परिवेश का तापमान बढ़ जाता है। यह क्रिया तब तक होती है जब तक कि निकाय तथा परिवेश का तापमान समान न हो जाए। सामान्यतया, विभिन्न तापमानों पर निकाय तथा परिवेश में ऊर्जा के विनिमय को ऊष्मा कहा जाता है। इस पर ध्यान देना महत्त्वपूर्ण होगा कि (i) ऊष्मा कोई पदार्थ नहीं है (ii) किसी निकाय में ऊष्मा की निश्चित मात्रा नहीं होती (परंतु जैसा पहले बताया गया है कि इसमें ऊर्जा की मात्रा निश्चित होती है)। यहाँ पर प्रश्न उठता है कि "ऊष्मा प्रवाहित हो रही है" कहने का क्या तात्पर्य है ? यह कहने का तात्पर्य इतना ही है कि विभिन्न तापमानों के कारण ऊर्जा का विनिमय हो रहा है "ऊर्जा-स्थानांतरण" का दूसरा रूप कार्य है। उदाहरणार्थ यदि कोई गैस पिस्टन युक्त सिलिंडर में बंद हो तो उच्च दाब पर पिस्टन तब तक ऊपर की ओर बल लगायेगा जब तक कि वाह्‌य तथा आन्तरिक दाब समान न हो जाएँ। इस अवस्था में स्थानांतरित ऊर्जा को "कार्य" (Work) कहा जाता है। यदि निकाय ऊर्जा मुक्त करता हो तो हम कहते हैं कि निकाय द्वारा कार्य किया गया है परंतु यदि निकाय ऊर्जा ग्रहण करता हो तो कहा जाता है कि निकाय पर कार्य किया गया है। यह ध्यान देने योग्य है कि ऊष्मा की भाँति कार्य भी निकाय का गुण नहीं है, अर्थात् निकाय के कार्य की निश्चित मात्रा नहीं होती है। संक्षेप में कहा जा सकता है कि "निकाय" में ऊर्जा की मात्रा नियत होती है, परंतु यह तभी तक है जब तक कि उसमें तथा परिवेश में परस्पर कोई संबंध नहीं है अर्थात निकाय वियुक्त

(Isolated)* है। निकाय के वियुक्त न होने की दशा मे ऊर्जा उसकी ओर अथवा उससे बाहर की ओर स्थानांरित हो सकती है। ताप में अंतर होने के फलस्वरूप स्थानांतरित ऊर्जा, ऊष्मा तथा दाब में अंतर होने के फलस्वरूप स्थानांतरित ऊर्जा, कार्य कहलाती है।

8.1 रासायनिक अभिक्रिया के समय ऊर्जा-परिवर्तन (Energy Changes During a Chemical Reaction)

ईंधन, जैसे कैरोसीन, कोयला, चारकोल तथा लकडी ऊर्जा के सामान्य स्रोत हैं। इन पदार्थों के अणु वायु में उपस्थित ऑक्सीजन के साथ संयोग करके ऊष्मा, प्रकाश तथा प्रायः धुँआ उत्पन्न करते हैं। ऐसे अभिक्रिया को दहन (Combustion) कहा जाता है। दहन अभिक्रिया से हम अपने उपयोग के लिए ऊर्जा प्राप्त करते हैं। ईंधन से हमें ऊर्जा प्राप्त होती है जिससे हम दैनिक क्रिया-कलाप करते हैं। इसके कुछ उदाहरण नीचे प्रस्तुत किए गए हैं :

(अ) आपने देखा होगा कि सफेदी (Whitewashing) करने के लिए, गरम किए गए संगमरमर अर्थात बिना बुझे चूने के पानी को पर्याप्त मात्रा में मिलाते हैं। बिना बुझे चूने के ढेर पर पानी छिड़कने पर बहुत ऊष्मा उत्पन्न होती है।

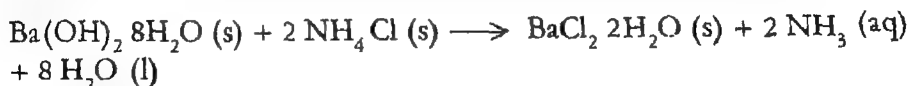
(ब) एक परखनली में जिंक के कुछ दाने लेकर उसमें तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाने पर रासायनिक अभिक्रिया होती है और कोई गैस उत्पन्न होती है (कौन सी गैस ?)।

(स) दियासलाई के तिली को रगड़ कर जलाने पर रासायनिक अभिक्रिया होती है। इस अभिक्रिया में प्रकाश, उष्मा तथा धुँआ उत्पन्न होते हैं। उपरोक्त सभी उदाहरणो में रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न ऊर्जा परिवेश में मुक्त होती है। क्या ऐसी भी रासायनिक अभिक्रिया हैं जिनमे परिवेश से ऊर्जा का अवशोषण होता हो ?

(द) परखनली में 10 cm^3 जल लेकर 1g ठोस अमोनियम क्लोराइड मिलाएं तथा हिलाएं। आप अनुभव करेंगे कि ठोस के घुलने पर परखनली का तापमान कम हो जाता है।

(इ) उपरोक्त प्रयोग में अभिकारको को 1 g ठोस सोडियम थायोसल्फेट ($Na_2 S_2 O_3 5H_2O$) के साथ करने पर भी तापमान कम हो जाता है।

(फ) जलीय बेरियम हाइड्रॉक्साइड (लगभग 1g) तथा अमोनियम क्लोराइड (लगभग 0.1 g) को मिश्रित करने पर भी रासायनिक अभिक्रिया होती है जिसके फलस्वरूप तापमान कम हो जाता है।



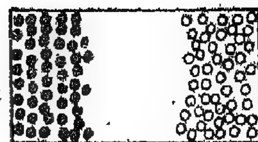
$$Ba(OH)_2\,8H_2O\,(s) + 2\,NH_4Cl\,(s) \longrightarrow BaCl_2\,2H_2O\,(s) + 2\,NH_3\,(aq) + 8\,H_2O\,(l)$$

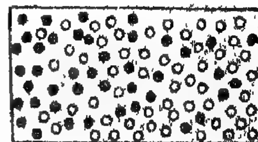
इस प्रकार हमें ज्ञात होता है कि कुछ रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप ऊर्जा मुक्त होती है जिसके कारण तापमान बढ़ता है जबकि कुछ रासायनिक अभिक्रियाएँ ऊर्जा अवशोषित करती हैं और तापमान कम हो

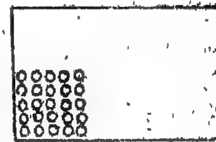
---

*थर्मस फलास्क में गरम कॉफी वियुक्त निकाय (Isolated System) का एक उदाहरण है। थर्मस में कॉफी इसलिए गरम रहती है क्योंकि वह परिवेश को ऊर्जा स्थानांतरित नहीं कर पाती। परंतु इसी काफी को थर्मस फ्लास्क से बाहर प्याले में रखने पर कुछ समय पश्चात ताप में अंतर होने के कारण, यह ठंढी हो जाती है क्योंकि इस अवस्था में ऊष्मा (अर्थात ऊर्जा) निकाय से परिवेश को स्थानांतरित हो जाती है।

जाता है। रासायनिक अभिक्रिया के कारण ऊर्जा परिवर्तन होना एक सामान्य प्रक्रिया है। रासायनिक अभिक्रिया के कारण अभिकारको के अणुओं के विखडित होने से नये आबंधों का निर्माण होता है और उत्पाद-अणु बनते है। **आबधों को विखंडित करने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है जबकि इनके निर्माण में ऊर्जा मुक्त होती है।** विभिन्न आबधो की ऊर्जाऐं भिन्न-भिन्न होती हैं, अत: उत्पाद बनने के प्रक्रम मे ऊर्जा-परिवर्तन (ऊर्जा मुक्त होना या अवशोषित होना) स्वाभाविक है।







यह आवश्यक नही है कि रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप ऊर्जा-परिवर्तन केवल ऊष्मा के रूप मे ही हो। वह अन्य रूपों, जैसे, प्रकाश, विद्युत, यान्त्रिक-ऊर्जा (जैसे ध्वनि) मे भी हो सकता है। बैटरियो मे रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न विद्युत-ऊर्जा की सहायता से ट्राजिस्टर, रेडियो, टॉर्च तथा घडी आदि चलाई जाती है। जबकि बडी बैटरियों का उपयोग कार, लॉरी, बस या ट्रैक्टर को चलाने मे किया जाता है। अम्लीय जल के विद्युत-अपघटन में ऊर्जा विद्युत के रूप मे अवशोषित होती है जिसके फलस्वरूप जल अपने तत्वो, हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन (एकक-10) मे अपघटित हो जाता है। दिवाली पर प्रयुक्त होने वाले पटाखे जल कर ऊर्जा मुक्त करते है यह ऊर्जा प्रकाश तथा यान्त्रिक-ऊर्जा के रूप मे मुक्त होती है (विस्फोट के कारण ध्वनि उत्पन्न होती हैं तथा गतिज-ऊर्जा के कारण, टुकडे दूर तक उड़ कर जाते हैं)। हाइ‿जन के "पाप" परीक्षण (Pop test) में ध्वनि-ऊर्जा मुक्त होती है। कार, ट्रकों, टैक्टरों तथा बसो मे पेट्रोल तथा डीजल की ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न ऊष्मा यांत्रिक-ऊर्जा (गतिमान वाहन की गतिज ऊर्जा) में परिवर्तित हो जाती है।

8.2 आंतरिक ऊर्जा तथा ऐंथैल्पी (Internal Energy and Enthaply)

8.2.1 आंतरिक ऊर्जा (Internal Energy)

निश्चित परिस्थितियों में किसी पदार्थ की एक नियतमात्रा से निश्चित ऊर्जा संबंधित रहती है। विभिन्न पदार्थों के लिए ऊर्जा की यह मात्रा भिन्न-भिन्न होती है। किसी यौगिक मे निहित ऊर्जा इसकी आंतरिक-ऊर्जा कहलाती है तथा इसको E से प्रदर्शित किया जाता है। किसी रासायनिक अभिक्रिया के होने की स्थिति मे निकाय की अभिक्रिया से पूर्व की आतरिक ऊर्जा अभिक्रिया के पश्चात की आंतरिक ऊर्जा से भिन्न होती है। इसका कारण यह है कि अभिकारकों की आंतरिक ऊर्जा उत्पादों की आंतरिक ऊर्जा से भिन्न होती है। यदि

कोई अभिक्रिया ऐसी परिस्थितियों में संपन्न हो कि तापमान में कुछ भी परिवर्तन न हो तथा निकाय न तो कार्य करे और न ही इस पर कार्य किया जाए, उस स्थिति में रासायनिक अभिक्रिया की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन (ΔE) परिवेश के साथ विनमयी ऊर्जा के तुल्य होता है (यहाँ पर Δ का उच्चारण डेल्टा है तथा यह d के लिए प्रयुक्त होता है जिसका ग्रीक भाषा में अर्थ अंतर है)। यह ऊर्जा संरक्षण के नियम पर आधारित है जिसका वर्णन आगे किया गया है। विनमयी ऊर्जा को विनमयी-ऊष्मा के रूप में भी मापा जा सकता है जबकि कार्य का संबंध निश्चित दाब पर आयतन-परिवर्तन से होता है। अत: किसी रासायनिक अभिक्रिया में आंतरिक-ऊर्जा में परिवर्तन मापने के लिए अभिक्रिया नियत ताप व नियत आयतन पर संपन्न की जाती है तथा इस स्थिति में परिवेश के साथ विनमयी-ऊर्जा ज्ञात कर लेते हैं। क्योंकि आयतन स्थिर रहता है अत: कोई कार्य संपन्न नहीं होता। परिवेश के साथ सपूर्ण विनमयित ऊर्जा आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन के फलस्वरूप होती है।

8.2.2 एंथैल्पी तथा एंथैल्पी परिवर्तन (Enthalpy and Enthalpy change)

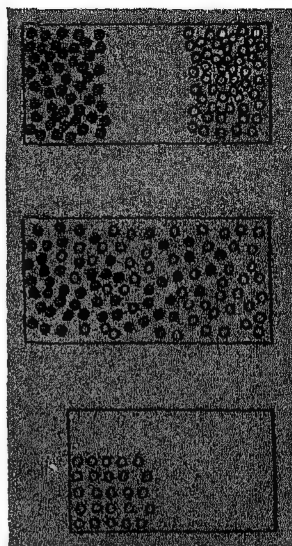
प्रयोगशाला में रासायनिक अभिक्रिया खुले पात्र (जैसे खुला बीकर, परखनली आदि) में करना अधिक सुविधाजनक होता है। इस स्थिति में अभिक्रिया वायुमण्डलीय दाब पर होती है। जब कोई रासायनिक अभिक्रिया वायुमण्डल के संपर्क में संपन्न की जाती है तो आयतन तो परिवर्तित हो सकता है परंतु दाब वायुमण्डलीय दाब के तुल्य ही बना रहता है। वायुमण्डलीय दाब नियत है, अत: खुले पात्र में संपन्न अभिक्रिया के बारे में यह माना जा सकता है कि अभिक्रिया नियत दाब पर हो रही है न कि नियत आयतन पर। नियत दाब व ताप पर किसी अभिक्रिया के फलस्वरूप परिवेश के साथ विनमयी-ऊष्मा की मात्रा नियत आयतन तथा ताप पर विनमयी ऊष्मा-से भिन्न होती है। इसका कारण स्पष्ट है। नियत दाब पर साधारणत: अभिकारक-निकाय का आयतन परिवर्तित हो जाता है। यदि आयतन में वृद्धि होती हो तो निकाय को वायुमंडलीय दाब के विरुद्ध फैलना पडता है जिसके लिए कार्य करना पड़ता है। अत: यह नियत दाब पर विनमयी ऊष्मा की मात्रा से कम होती है। क्योंकि ऊर्जा की कुछ मात्रा निकाय के फैलने में प्रयुक्त हो जाती है। परंतु नियत दाब पर निकाय के सिकुड़ने की स्थिति मे उस पर कार्य करना पड़ता है। अत: इस दशा में विनमयी ऊष्मा की मात्रा नियत आयतन पर विनमयी मात्रा से अधिक होती है।

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि नियत दाब तथा ताप पर सम्पन्न अभिक्रिया में ऊर्जा परिवर्तन केवल आंतरिक-ऊर्जा में परिवर्तन के कारण ही नहीं होता, परंतु इसमें निकाय के वायुमंडलीय दाब के विरुद्ध फैलने या सिकुड़ने में किया गया कार्य भी सम्मिलित होता है। इस प्रक्रिया में पदार्थ का एक अन्य गुण भी इससे संबंधित रहता है जिसे एंथैल्पी* कहते हैं। इसे H द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। नियत दाब व ताप पर ऊर्जा-परिवर्तन एंथैल्पी-परिवर्तन कहलाता है (जिसे ΔH द्वारा प्रदर्शित करते हैं)। यह नियत दाब व ताप पर परिवेश के साथ विनमयी ऊष्मा के तुल्य होता है। (सामान्यत: हम निकाय को परिवेश से ऊष्मारोधी बना लेते हैं जिससे कि

---

*कुछ रसायनज्ञ एंथैल्पी के स्थान पर "पूर्ण ऊष्मा" शब्द का प्रयोग करते हैं। उदाहरणत: अनेक रासायनिक परिवर्तनों, जैसे दहन, संगलन तथा उदासीनीकरण आदि में हुए एंथैल्पी परिवर्तन को क्रमश. दहन-ऊर्जा, संगलन-ऊर्जा तथा उदासीनीकरण ऊर्जा कहा जाता है। किसी तत्व अथवा यौगिक की एंथैल्पी ताप तथा दाबपर निर्भर होती है। यदि हम मूल्यों की तुलना करना चाहे तो उनको समान परिस्थितियों में ज्ञात करना आवश्यक है। साधारणत. हम एंथैल्पी परिवर्तन प्रदर्शित करते समय पदार्थ को मानक अवस्था में लेते हैं। पदार्थ की मानक-अवस्था से तात्पर्य यह है कि पदार्थ 1 वायुमंडलीय दाब तथा 298 K ताप पर है। इस पुस्तक में दिए गए एंथैल्पी-परिवर्तन का मान, ΔH मानक-अवस्था में लिए गए है।

अभिक्रिया-ऊष्मा (Heat of Reaction) केवल ताप-परिवर्तन में ही प्रयुक्त हो। इसकी सहायता से ऊष्मा की उस मात्रा की गणना की जाती है जो निकाय को मूल ताप पर लाने के लिए आवश्यक है अर्थात या तो निकाय से ऊष्मा की यह मात्रा ली जाए अथवा निकाय को यह मात्रा बाहर से दी जाए। ऊष्मा की यह मात्रा एंथैल्पी परिवर्तन के तुल्य होती है)।

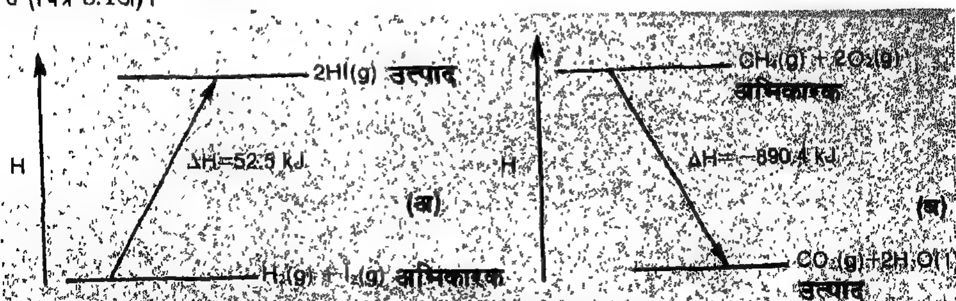


ऊर्जा-परिवर्तन की व्याख्या करते समय यह महत्त्वपूर्ण है कि निकाय तथा परिवेश की पूर्ण ऊर्जा की मात्रा स्थिर है, यह केवल रूप बदल सकती है। यह सिद्धांत "ऊर्जा संरक्षण नियम" (Law of Conservation of Energy) कहलाता है। दूसरे शब्दों में कहा जा सकता है कि **ऊर्जा न तो उत्पन्न की जा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है।** यह नियम रासायनिक अभिक्रियाओं पर भी लागू होता है। किसी रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा मुक्त या अवशोषित हो सकती है परंतु अभिकारक-निकाय तथा परिवेश की पूर्ण ऊर्जा नियत रहती है।

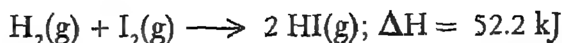
प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक तथा उत्पाद सम्मिलित होते हैं। अभिकारकों की कुल एंथैल्पी, H अभिकारक निश्चित होती है। इसी प्रकार संबंधित उत्पादों की कुल एंथैल्पी, H उत्पाद, भी निश्चित होती है। इन दोनों के अंतर ΔH को अभिक्रिया की ऊष्मा (Heat of Reaction) कहते हैं अर्थात

$$\Delta H = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{अभिकारक}}$$

उत्पादों की कुल एंथैल्पी, $H_{\text{उत्पाद}}$ का मान अभिकारकों की कुल एंथैल्पी, $H_{\text{अभिकारक}}$ के मान से अधिक होने पर ΔH का मान धनात्मक होता है, अर्थात् अभिक्रिया में उष्मा अवशोषित होती है। ऐसी अभिक्रिया ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया कहलाती है। H_2 तथा I_2 के संयोग से HI का उत्पादन उष्माशोषी अभिक्रिया है (चित्र 8.1अ)।



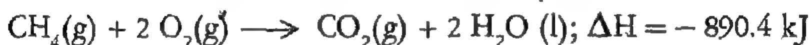
चित्र 8.1 उष्मा शोषी तथा उष्माक्षेपी क्रियाओं में एन्थैल्पी परिवर्तन



$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g);\ \Delta H = 52.2\ kJ$$

उपरोक्त समीकरण से स्पष्ट है कि नियंत दाब पर H_2 तथा I_2 का एक-एक मोल संयुक्त होकर 1 मोल HI बनाते हैं तथा 52.2 kJ ऊष्मा अवशोषित होती है।

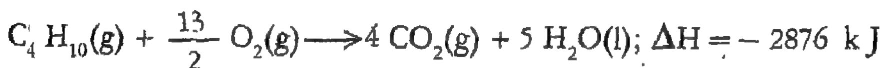
उत्पादों की कुल एंथैल्पी का मान अभिकारकों की कुल एंथैल्पी के मान से कम होने पर ΔH का मान ऋणात्मक होता है तथा इस स्थिति में ऊष्मा मुक्त होती है अर्थात अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी (Exothermic) होती है। मेथेन का ऑक्सीजन के साथ संयोजन एक ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया है (चित्र 8.1 ब)।



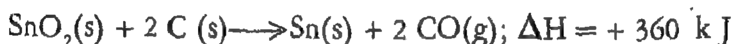
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O\,(l);\ \Delta H = -\,890.4\ kJ$$

उपरोक्त अभिक्रिया मे मेथेन के प्रत्येक मोल को जलाने पर 890.4 kJ उष्मा उत्पन्न होती है।

यहां कुछ उदाहरण लेते हैं :



$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l);\ \Delta H = -\,2876\ kJ$$



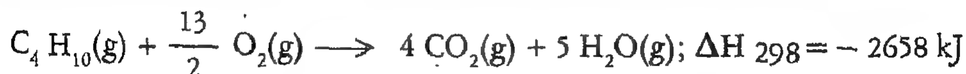
$$SnO_2(s) + 2\,C\,(s) \longrightarrow Sn(s) + 2\,CO(g);\ \Delta H = +\,360\ kJ$$



$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 10\,(qs)\ H_2O(l);\ \Delta H = -\,57.1\ kJ$$

ΔH उसी रासायनिक अभिक्रिया से तब तक संबंधित माना जाता है जिसके सामने यह लिखा गया है, जब तक कि कुछ और न लिखा गया हो।

ऊष्मारासायनिक (Thermochemical) समीकरण लिखते समय हम यह नहीं लिखते कि ऊर्जा किन अवस्थाओं में मुक्त होती है। अतः रसायनज्ञ उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार लिखते हैं :



$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(g);\ \Delta H_{298} = -\,2658\ kJ$$

उपरोक्त समीकरण से यह स्पष्ट है कि ऊर्जा ऊष्मा के रूप में नियत ताप (298 K) तथा नियत दाब (1 वायुमंडल) पर मुक्त होती है। (उपर्युक्त समीकरणों में ΔH पृथक् रूप से न लिख कर समीकरण के भाग के रूप में ही लिखा जा सकता है। सरलता के लिए इस पुस्तक में ऊष्मा रासायनिक समीकरण इसी रूप में लिखी गई हैं)।

ऊष्मा रासायनिक समीकरण लिखने की प्रथाएं

(i) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए ΔH ऋणात्मक तथा ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए ΔH धनात्मक होती है।

(ii) जब तक कि अन्य कुछ न लिखा जाए यह माना जाता है कि ΔH के मान पदार्थ की मानक अवस्था से संबंधित है अर्थात अभिक्रिया 298 K तथा एक वायुमंडलीय दाब पर सम्पन्न होती है।

(iii) रासायनिक अभिक्रिया में पदार्थों के सूत्रों के गुणांक उन पदार्थों की मोल-संख्या दर्शाते हैं (इसमें भिन्न भी प्रयुक्त की जा सकती हैं) तथा प्रदर्शित मान पदार्थों की इन मात्राओं से संबंधित होते हैं।

(iv) पदार्थों की भौतिक अवस्था प्रदर्शित करने के लिए प्रत्येक अभिकारक अथवा उत्पादक के रासायनिक सूत्र के साथ (g), (s), (l) तथा (aq) चिन्ह लिखे जाते हैं, जहाँ गैस (g), ठोस (s), द्रव (l) तथा जलीय (aq) से प्रदर्शित किया जाता है।



$$H_2(g) + 1/2\, O_2(g) \longrightarrow H_2O\,(l);\ \Delta H = -286\ kJ$$

इसमें 1 मोल हाइड्रोजन 1/2 मोल ऑक्सीजन से संयोग करके 1 मोल द्रव जल बनाती है। परन्तु यदि 1 मोल द्रव जल न बना कर 1 मोल जल (द्रव) बनाया जाये तो ΔH का मान भिन्न होगा। जैसे



$$H_2(g) + 1/2\, O_2 \longrightarrow H_2O(g);\ \Delta H = -242\ kJ$$

(v) यदि रासायनिक समीकरण को किसी सामान्य गुणक द्वारा गुणा किया जाए अथवा विभाजित किया जाए तो ΔH को भी उसी गुणक द्वारा क्रमशः गुणा अथवा विभाजित करना चाहिए। उदाहरणार्थ निम्न रासायनिक समीकरण में



$$H_2(g) + 1/2\, O_2(g) \longrightarrow H_2O(g);\ \Delta H = -242\ kJ$$

गुणांकों को 2 से गुणा करने पर निम्न समीकरण प्राप्त होगी.



$$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g);\ \Delta H = 2 \times (-292) = -844\ kJ$$

(vi) रासायनिक अभिक्रिया को विपरीत दिशा में लिखने पर ΔH का मान तो वही रहता है परन्तु उसका चिन्ह परिवर्तित (उल्टा) हो जाता है। अर्थात धनात्मक मान ऋणात्मक हो जाता है। दूसरे शब्दों में यदि कोई अभिक्रिया ऊष्माशोषी है तो विपरीत दिशा में वह ऊष्माक्षेपी होगी। उदाहरणार्थ



$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g);\ \Delta H = 180.5$ kJ (ऊष्माशोषी)



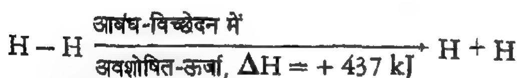
$2\,NO(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g);\ \Delta H = -180.5$ kJ (ऊष्माक्षेपी)

8.2.3 अभिक्रिया में एंथैल्पी-परिवर्तन का उद्गम

क्योंकि रासायनिक अभिक्रिया में कुछ आबंध टूटते हैं जबकि कुछ नए बनते हैं। अत: एंथैल्पी परिवर्तन का संबंध आबंध विच्छेदन तथा निर्माण हुए में ऊर्जा-परिवर्तन से होना चाहिए। गैसीय-अभिक्रियाओं को समझना अपेक्षाकृत सरल है। विलयन में विलायक भी अभिकारकों तथा उत्पादों के अणुओं को प्रभावित कला है, अत: स्थिति जटिल हो जाती है। इसी प्रकार ठोस प्रावस्था में निकटवर्ती अणुओं की पारस्परिक क्रिया पर भी विचार करना होता है। अत: एंथैल्पी परिवर्तन के उद्गम को समझने के लिए हम गैसीय-प्रावस्था में होने वाली कुछ सरल अभिक्रियाओं पर विचार करेंगे।

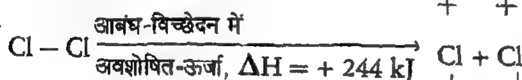
गैसीय प्रावस्था में अभिक्रिया का एंथैल्पी परिवर्तन = नियत दाब पर (अभिकारकों के अणुओं में आबंध विच्छेदित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा)– (उत्पाद के अणुओं में आबंध-निर्माण के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा)।

उदाहरणार्थ $H_2(g)$ तथा $cl_2(g)$ के संयोजन द्वारा $HCl(g)$ के निर्माण में ΔH का मान -185 kJ होता है। इस अभिक्रिया की अभिक्रिया-ऊष्मा H_2 तथा Cl_2 के आबंध विच्छेदित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा तथा 2 HCl अणुओं के निर्माण (अर्थात H तथा Cl के मध्य आबंध निर्माण) के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा के अंतर के तुल्य होनी चाहिए।



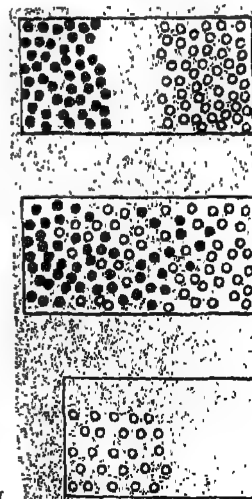
$H - H \xrightarrow[\text{अवशोषित-ऊर्जा, } \Delta H = +437 \text{ kJ}]{\text{आबंध-विच्छेदन में}} H + H$

$+ \quad +$

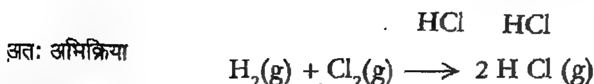


$Cl - Cl \xrightarrow[\text{अवशोषित-ऊर्जा, } \Delta H = +244 \text{ kJ}]{\text{आबंध-विच्छेदन में}} Cl + Cl$

बंध बनने में मुक्त ऊर्जा, $\Delta H = -433$ kJ प्रति मोल HCl



HCl HCl

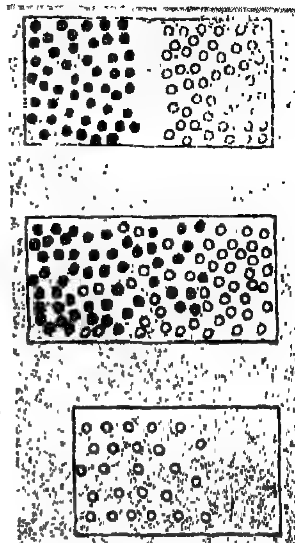


अत: अभिक्रिया $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,H\,Cl\,(g)$

के लिए एंथैल्पी परिवर्तन, $\Delta H = (437 + 244)\text{kJ} - (2 \times 433)\text{kJ}$

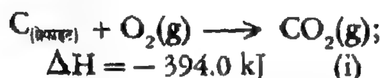
$= -185$ kJ

8.2.4 हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम (Hess's Law of Constanc Heat Sunmation)



ऊर्जा-संरक्षण नियम के अनुसार किसी पदार्थ की विशिष्ट परिस्थितियों में एंथैल्पी निश्चित होती है, तथा वह उस पदार्थ को संश्लेषित करने की विधि पर निर्भर नहीं करती। स्पष्ट है कि एंथैल्पी-परिवर्तन अभिकारकों व उत्पादों की एंथैल्पी के अंतर के तुल्य होता है, और यह ऊर्जा के संरक्षण नियम पर आधारित है।

अब हम कार्बन के ऑक्सीकरण (दहन) से CO_2 उत्पन्न होने के उदाहरण पर विचार करते हैं।



$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g); \quad \Delta H = -394.0 \text{ kJ} \qquad \text{(i)}$$

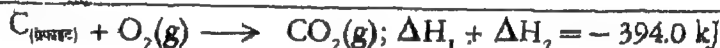
उपरोक्त अभिक्रिया दो पदों में भी संपन्न हो सकती है। प्रथम पद में कार्बन CO में तथा दूसरे पद में CO का ऑक्सीकरण द्वारा CO_2 में परिवर्तन होता है। इन दो अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :



$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + 1/2\, O_2(g) \longrightarrow CO(g); \Delta H_1 = -110.5 \text{ kJ} \qquad \text{(ii)}$$



$$CO(g) + 1/2\, O_2(g) \longrightarrow CO_2(g); \Delta H_2 = -283.5 \text{ kJ} \qquad \text{(iii)}$$

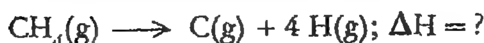


$$C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g); \Delta H_1 + \Delta H_2 = -394.0 \text{ kJ}$$

उपरोक्त समीकरणों से स्पष्ट है कि अभिक्रिया (i) के लिए ΔH अभिक्रिया (ii) व (iii) के एंथैल्पी-परिवर्तनों का योग है, अर्थात $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

इसी सिद्धांत पर हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम आधारित है। कोई अभिक्रिया चाहे एक पद में हो अथवा अनेक पदों में हो उसके एंथैल्पी-परिवर्तन की कुल मात्रा निश्चित रहती है। यदि कोई अभिक्रिया कई पदों में होती हो तो उसका कुल एंथैल्पी परिवर्तन समस्त पदों के एंथैल्पी-परिवर्तनों के बीजगणितीय-योग (Algebraic Sum) के तुल्य होता है।

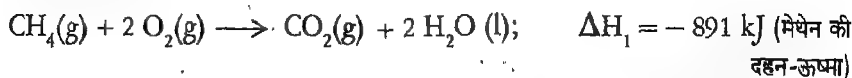
यह एक अत्यंत महत्त्वपूर्ण नियम है। इसकी सहायता से उस अभिक्रिया की ऊष्मा भी ज्ञात की जा सकती है जिसको प्रयोग द्वारा ज्ञात करना संभव नहीं होता। उदाहरणार्थ मेथेन के C – H की आबंध-ऊर्जा ज्ञात करने के लिए निम्न अभिक्रिया की ऊष्मा ज्ञात करना आवश्यक है :



$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\,H(g); \Delta H = ?$$

उपरोक्त अभिक्रिया की ऊष्मा का एक चौथाई मान C – H की आबंध-ऊर्जा के तुल्य होगा। क्योंकि

उपरोक्त अभिक्रिया को इस प्रकार संपन्न करना संभव नहीं है अत: ΔH का मान निम्न प्रकार से ज्ञात किया जा सकता है :



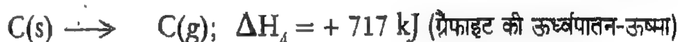
$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O\,(l);\quad \Delta H_1 = -\,891$ kJ (मेथेन की दहन-ऊष्मा)



$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g);\ \Delta H_2 = -\,394$ kJ (ग्रेफाइट की दहन-ऊष्मा)



$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l);\ \Delta H_3 = -\,286$ kJ (हाइड्रोजन की दहन-ऊष्मा)



$C(s) \longrightarrow C(g);\ \Delta H_4 = +\,717$ kJ (ग्रेफाइट की ऊर्ध्वपातन-ऊष्मा)



$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l);\ \Delta H_5 = -\,286$ kJ (हाइड्रोजन की दहन-ऊष्मा)

अत: $CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\,H(g)$ के लिए

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - (2 \times \Delta H_3) + \Delta H_4 + (2 \times \Delta H_5) = +\,1664 \text{ kJ}$$



अत: $C(g) + 4\,H(g) \longrightarrow CH_4(g);\ \Delta H = -\,1664$ kJ

अत: मेथेन में C – H की आबंध-ऊर्जा = $1/4 \times (1664) = 416$ kJ mol^{-1}

8.3 अभिक्रिया-ऊष्मा (Heat of Reactions)

किसी अभिक्रिया मे मुक्त अथवा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा अभिकृत पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करती है।

इसको स्पष्ट करने के लिये एक प्रयोग किया जा सकता है। 20 cm^3 जल मे 1g अमोनियम क्लोराइड घोलने पर ताप में वृद्वि ज्ञात करते हैं। इसी प्रकार 20 cm^3 जल मे अमोनियम क्लोराइड की क्रमश: विभिन्न मात्राएँ (जैसे 2g, 4g, 5g, 8g) घोलने पर ताप में वृदि ज्ञात करते हैं। हम देखेंगे कि जैसे-जैसे अमोनियम क्लोराइड की मात्रा बढाते है ताप परिवर्तन मे वृद्वि भी बढती जाती है।

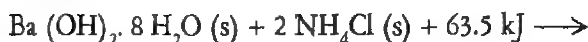
किसी अभिक्रिया में मुक्त अथवा अवशोषित ऊष्मा अभिक्रिया-ऊष्मा कहलाती है। इस प्रकार किसी अभिक्रिया को ऊर्जा-परिवर्तन सहित लिखा जा सकता है, जैसे



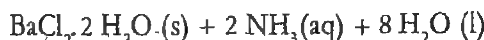
$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 572 \text{ kJ (298 K पर)}$$

उपरोक्त ऊष्मा रासायनिक अभिक्रिया यह प्रदर्शित करती है कि 2 मोल हाइड्रोजन गैस 1 मोल ऑक्सीजन गैस के साथ अभिक्रिया करके 2 मोल जल (द्रव) बनाती है तथा 572 kJ ऊर्जा मुक्त होती है।

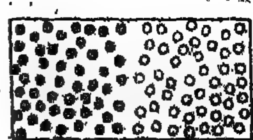
ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए ऊष्मा रासायनिक समीकरण निम्न प्रकार होगी;

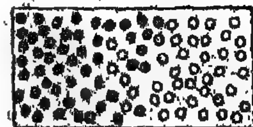


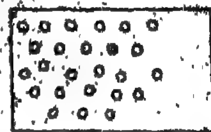
$$Ba\,(OH)_2.\,8\,H_2O\,(s) + 2\,NH_4Cl\,(s) + 63.5 \text{ kJ} \longrightarrow$$



$$BaCl_2.\,2\,H_2O\,(s) + 2\,NH_3(aq) + 8\,H_2O\,(l)$$







मुक्त-ऊर्जा का रूप अभिक्रिया की परिस्थिति पर निर्भर होता है। हाइड्रोजन को जलाने पर विस्फोटक अभिक्रिया होती है और ऊर्जा, उष्मा, प्रकाश तथा यांत्रिकी-ऊर्जा के रूप मे मुक्त होती है। परन्तु यही अभिक्रिया "ईंधन सेल" (Fuel Cell) मे होने पर मुक्त ऊर्जा विद्युत के रूप मे होती है। (इस प्रकार के हाइड्रोजन-ऑक्सीजन ईंधन-सेलों का उपयोग अंतरिक्ष यात्राओं में किया गया जिसकी सहायता से मनुष्य अततोगत्वा चन्द्रमा पर उतर सका।)

8.3.1 उदासीनीकरण उष्मा (Heat of Neutralisation)

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन को सोडियम हाइड्राक्साइड के जलीय विलयन में मिलाने पर उष्मा मुक्त होती है। इस अभिक्रिया मे हाइड्रोजन आयन (H^+) हाइड्राक्सिल आयन (OH^-) के साथ संयुक्त होते हैं।



$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O\ (l) + \text{ऊर्जा}$$

उपरोक्त अभिक्रिया में भस्म द्वारा अम्ल का उदासीनीकरण होता है तथा ऐसे अभिक्रिया की ऊष्मा उदासीनीकरण-ऊष्मा (Heat of Neutralisation) कहलाती है। प्रयोगों द्वारा ज्ञात होता है कि समान सान्द्रता लेने पर सभी प्रबल अम्लों पर भस्मों की उदासीनीकरण ऊष्मा समान होती है, जैसे 1M HCl तथा 1M NaOH; या 0.5M K_2SO_4 तथा 1M KOH; या 1M HNO_3 तथा 1M KOH इत्यादि।

प्रश्न उठता है कि किसी भी प्रबल अम्ल का किसी भी प्रबल भस्म द्वारा उदासीनीकरण करने पर प्राप्त उदासीनीकरण उष्मा का मान एक समान क्यों होता है।

प्रयोगों द्वारा निर्धारित किया गया है कि 1 मोल H^+ (aq) का 1 मोल OH^-(aq) आयनों द्वारा उदासीनीकरण करने पर 1 मोल जल बनता है तथा 57.1 kJ ऊर्जा प्राप्त होती है।

उदाहरण 8.1

निम्नलिखित अभिक्रियाओ मे ऊष्मा की कितनी मात्रा मुक्त होती है।

(i) 0.25 मोल हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन का 0.25 मोल सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन द्वारा उदासीनीकरण करने पर ?

(iii) 0.5 मोल नाइट्रिक अम्ल विलयन में 0.2 मोल पोटैशियम हाइड्राक्साइड विलयन मिलाने पर ?

(iii) 200 cm^3, 0.2 M हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन में 300 cm^3, 0.1 M सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन मिलाने पर ?

(iv) 400 cm^3, 0.2 M सल्फ्यूरिक अम्ल में 600 cm^3, 0.1 M सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन मिलाने पर ?

(v) यदि जल की विशिष्ट ऊष्मा 4.18 $kj^{-1}g^{-1}$ हो तथा पात्र, थर्मामीटर, विलोडक आदि द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा नगण्य हो तो उपरोक्त (ii) तथा (iv) अभिक्रियाओं में ताप में की कितनी वृद्धि होगी ?

हल

(i) 0.25 मोल HCl (aq) + 0.25 मोल NaOH(aq) की नेट अभिक्रिया निम्न प्रकार है—
H^+ (0.25 मोल) + OH^- (0.25 मोल) $\longrightarrow$ H_2O (0.25 मोल)
अतः मुक्त ऊर्जा की मात्रा 57.1 × 0 .25 kJ = 14.3 kJ

(ii) 0.5 मोल HNO_3 (aq) + 0.2 मोल NaOH (aq) की नेट अभिक्रिया निम्न प्रकार है
0.2 मोल H^+ + 0.2 मोल OH^- $\longrightarrow$ 0.2 मोल H_2O

नाइट्रिक अम्ल के 0.3MH^+ आयन अभिकृत नहीं होते। अतः मुक्त ऊर्जा की मात्रा 57.1×02 =11.4 kJ

(iii) 200 cm^3,0.2 M HCl द्वारा मुक्त H^+ आयन $= \dfrac{200\times0.2}{1000} = 0.04$ मोल H^+

इसी प्रकार 300 cm^3, 0.1 M NaOH विलयन 0.3 मोल OH^- मुक्त करता है। नेट अभिक्रिया इस प्रकार है—
अतः मुक्त उष्मा = 0.03×57.1 kJ = 1.71 kJ

(iv) 400 cm^3 0.2 M सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) द्वारा मुक्त

$$H^+ \text{ आयन} = \frac{2\times0.2\times400}{1000} = 0.16 \text{ मोल}$$

600 cm^3, 0.1M सोडियम हाइड्राक्साइड द्वारा मुक्त

$$OH^- \text{ आयन} = \frac{600\times0.1}{1000} = 0.06 \text{ मोल}$$

परिणामी अभिक्रिया इस प्रकार होगी



0.6 मोल H^+ + 0.06 मोल OH^- = 0.6 मोल H_2O

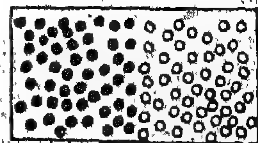
अतः मुक्त ऊर्जा = 0.06 × 57.1 kJ
= 0.31 kJ

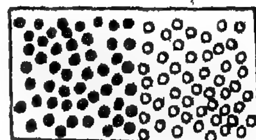
(v) अभिक्रिया (iii) में विलयन की कुल मात्रा = 200 g + 300 g = 500 g
(माना कि विलयन का विशिष्ट घनत्व = जल का विशिष्ट घनत्व)

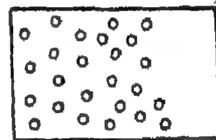
$$\text{अतः ताप में वृद्धि} = \frac{1.71 \times 1000}{500 \times 4.18} = 0.82 \text{ K}$$

अभिक्रिया (iv) में विलयन की कुल मात्रा = 400 g + 600 g = 1000 g

$$\text{अत: ताप में वृद्धि} = \frac{0.31 \times 1000}{1000 \times 4.18} = 0.074 \text{ K}$$

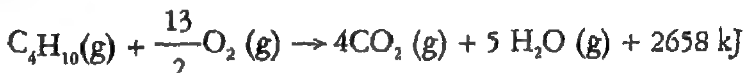






8.3.2 दहन-उष्मा (Heat of Combustion)

समाज का अस्तित्व ईंधनों व भोजन की ऑक्सीजन के साथ उष्माक्षेपी अभिक्रिया पर आधारित है क्योंकि इन अभिक्रियाओं के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा का विभिन्न क्रियाकलापों में उपयोग होता है। दहन अभिक्रिया ऊर्जा को उष्मा के रूप में मुक्त करती है तथा यह उष्मा दहन-उष्मा (Heat of Combustion) कहलाती है। साधारणत: इसका मान प्रति मोल ईंधन के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। खाना पकाने की गैस के सिलिंडरों में ब्यूटेन C_4H_{10} नामक हाइड्रोकार्बन (कार्बन तथा हाइड्रोजन द्वारा निर्मित गैस) भरा होता है। 1 मोल ब्यूटेन के पूर्ण दहन (अर्थात वायु के आधिक्य में जलने पर) के फलस्वरूप 2658 kJ उष्मा मुक्त होती है। अत: हम कहते हैं कि ब्यूटेन की CO_2 तथा जल (वाष्प) में दहन उष्मा 2658 kJ mol^{-1} है।



$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5\,H_2O(g) + 2658\text{ kJ}$$

उदाहरण 8.2

(i) यदि किसी सिलिंडर में 11.2 kg ब्यूटेन हो तथा किसी परिवार को खाना पकाने के लिए 2000 kJ ऊर्जा की प्रतिदिन आवश्यकता हो तो सिलिंडर कितने दिन चलेगा ?

(ii) यदि बर्नर में वायु का प्रवाह कम हो (अर्थात् नीली लौ के स्थान पर पीली लौ जले) जिसके कारण 30% गैस व्यर्थ चली जाये तो सिलिंडर कितने दिन चलेगा ?

हल

(i) ब्यूटेन का अणुसूत्र C_4H_{10} तथा आण्विक द्रव्यमान 58 g mol^{-1} है। 58 g ब्यूटेन पूर्ण ऑक्सीकृत होकर 2658 kJ उष्मा मुक्त करती है।

अत: 11.2 kg ब्यूटेन $\frac{2658 \times 11.2 \times 1000}{58}$ kJ ऊर्जा मुक्त करेगी। परिवार को 20000 kJ

ऊर्जा की प्रतिदिन आवश्यकता होती है। अतः सिलिंडर

$$\frac{2658 \times 11.2 \times 1000}{58 \times 20000} \text{ दिन} \approx 26 \text{ दिन इस्तेमाल होगा।}$$

(ii) क्योंकि 30% गैस व्यर्थ हो जाती है। अतः ब्यूटेन के प्रतिमोल द्वारा मुक्त ऊर्जा = 2658×0.7 kJ

इसलिए सिलिंडर $\frac{2658 \times 11.2 \times 1000}{58 \times 2000} \approx 18$ दिन चलेगा।

जीवन के लिए आवश्यक ऊर्जा शरीर में भोजन उपापचय (Metabolism) द्वारा मिलती है। यदि हम मनुष्यों के बारे में सोचें तो उसके शरीर में ऊर्जा के मुख्य स्रोत कार्बोहाइड्रेट तथा वसा हैं। प्रारम्भ में कार्बोहाइड्रेट विघटित होकर ग्लुकोज में परिवर्तित हो जाते है। अतः शरीर में कार्बोहाइड्रेट की आवश्यकता का आकलन ग्लूकोज उत्पादन के आधार पर किया जा सकता है। ग्लूकोज $C_6H_{12}O_6$ की दहन ऊर्जा निम्न प्रकार प्रदर्शित की जा सकती है।



$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(g) + 2900 \text{ kJ}$$

उपरोक्त ऑक्सीकरण अभिक्रिया भोजन का दहन कहलाती है तथा यह छोटे-छोटे पदों में सम्पन्न होती है। यही कारण है कि इस अभिक्रियाओं में इतना उच्च ताप उत्पन्न नहीं हो पाता जितना कि ज्वाला के जलने में होता है। शरीर में एजाइम उत्प्रेरक ऊर्जा का कार्य करते हैं जो उपरोक्त अभिक्रियाओं को शारीरिक ताप पर होने में सहायता करते हैं। इसके अतिरिक्त ऊर्जा कई पदों में मुक्त होती है। जिसके कारण ऊर्जा समृद्ध अणु बनते हैं जो ऊर्जा को यथा समय संग्रहित तथा मुक्त करने का कार्य करते हैं। ये ऊर्जा समृद्ध अणु उपर्युक्त केन्द्रों पर जाकर ऊर्जा मुक्त करते हैं। वास्तव में शरीर में भोजन की उपापचय क्रिया (अर्थात् जीवन के लिये भोजन के उपभोग की प्रक्रिया) का रसायन अत्यधिक अद्भुत तथा जटिल है।

सम्भवन ऊष्मा (Heat of Formation)

किसी पदार्थ की सम्भवन ऊष्मा (Heat of Formation) ऊष्मा की वह मात्रा है जो तत्वों की मानक अवस्था से 1 मोल पदार्थ के निर्माण पर अवशोषित अथवा मुक्त होती है। जल तथा कार्बन डाइआक्साइड की सम्भवन-ऊष्माएँ निम्न प्रकार प्रदर्शित की जा सकती हैं :



$$C \text{ (ग्रेफाइट)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \Delta H_f = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l); \Delta H_f = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

किसी अभिक्रिया की उष्मा की गणना उसमें प्रयुक्त अभिकारकों तथा उत्पादों की संभवन-ऊष्माओं की सहायता से की जा सकती है,

$$\Delta H = \Sigma\Delta H \text{ (उत्पाद)} - \Sigma\Delta H \text{ (अभिकारक)}$$

परिपाटी के अनुसार किसी तत्व की मानक अवस्था में संभवन-उष्मा शून्य के बराबर होती है। साधारणतः पुस्तकों में हजारों यौगिकों की अभिक्रिया-उष्मा न देकर उनकी मानक संभवन-ऊष्माएं दी जाती हैं जिनकी सहायता से अभिक्रिया-उष्मा की गणना की जा सकती है।

8.3.3 गलन -उष्मा तथा वाष्पीकरण-उष्मा (Heat of Fusion and Vaporisation)

1 मोल बर्फ को उसके गलनांक 273 K तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर 1 मोल जल में परिवर्तित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को जल की गलन-उष्मा (Heat of Fusion) कहते हैं। इसी प्रकार जल को 373 K तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर वाष्प में परिवर्तित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा वाष्पीकरण-उष्मा (Heat of Vapourisation) कहलाती है।



$$H_2O\ (s) + 6.01\ kJ \rightarrow H_2O\ (l)$$

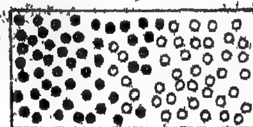
$$273\ K \text{ पर गलन-उष्मा } = 6.01\ kJ\ mol^{-1}$$

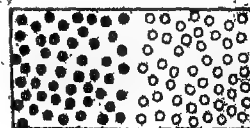


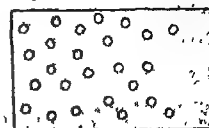
$$H_2O\ (l) + 40.7\ kJ \rightarrow H_2O\ (g)$$

$$373\ K \text{ ताप तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर वाष्पीकरण उष्मा } = 40.7\ kJ\ mol^{-1}$$

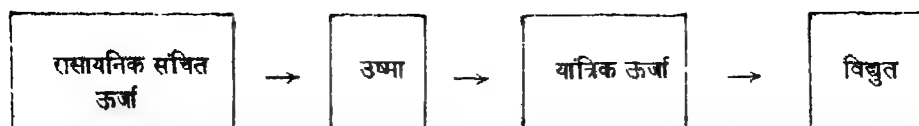
8.4 ऊर्जा के स्रोत







किसी समुदाय की ऊर्जा आपूर्ति मुख्यतः ईंधनों, जैसे कोयला, हाइड्रोकार्बन (कैरोसीन, पैट्रोल, प्राकृतिक गैस, कुकिंग गैस आदि) के जलाने से की जाती है। इनको जीवाश्मी ईंधन (Fossils Fuel) कहते हैं, क्योकि इनका निर्माण उच्च ताप एवं दाब पर पृथ्वी में दबे लुप्त जीवो के अवशेषों से हुआ। ईंधनों का उपयोग मुख्यतः परिवहन (बस, रेलगाड़ी, ट्रैक्टर आदि) तथा विद्युत उत्पादन में होता है। इसके अतिरिक्त घरों में साधारणतया चारकोल लकडी तथा गोबर को ईंधन के रूप में प्रयोग में लाया है। पिछले कुछ वर्षों में गाँवो मे गोबर-गैस को ईंधन के रूप मे प्रयुक्त किया जाने लगा है। इन सभी उदाहरणों में ईंधन का दहन उष्माक्षेपी अभिक्रिया है तथा अभिक्रिया की उष्मा ऊर्जा के अन्य रूपों में परिवर्तित की जाती है। उदाहरणार्थ विद्युत उत्पादन में, उष्मा का उपयोग जल से भाप बनाने में किया जाता है जो टर्बाइन चलाती है। जिसके फलस्वरूप बिजली उत्पन्न होती है। इसको निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।



ऊर्जा का दूसरा मुख्य स्रोत जल की यांत्रिक ऊर्जा है जब यह तीव्र गति (गतिज ऊर्जा) से बहता है। जल-विद्युत संयंत्रों जैसे नांगल या शिवसमुदरम में तीव्र गति से बहने वाले जल के गतिज ऊर्जा का उपयोग टर्बाइन चलाने के लिए किया जाता है जिससे बिजली उत्पन्न होती है। पिछले कुछ दशकों में ऊर्जा के एक नए स्रोत परमाणु के नाभिक में छिपी ऊर्जा का विकास हुआ है जिसे नाभिकीय ऊर्जा कहते हैं। हमारे देश में भी परमाणु ऊर्जा केंद्र स्थापित किए गए हैं। 1986 तक हमारे देश में तारापुर (महाराष्ट्र), कोटा (राजस्थान) तथा कलपक्कम (तमिलनाडु) में परमाणु ऊर्जा केन्द्र स्थापित किए जा चुके हैं। कुछ समय पूर्व ही उत्तर प्रदेश में एक अन्य परमाणु-ऊर्जा केन्द्र नरोरा में प्रारंभ किया गया है। ऊर्जा का एक अन्य स्रोत वायु है परंतु भारत में इसका विकास अभी नहीं हुआ है। ऊर्जा के कुछ अन्य स्रोत ज्वारीय तरंग, महासागरीय धाराएं पृथ्वी के अंदर से निकलने वाली गर्म गैसें, गर्म वाष्प, गर्म झरने आदि (जो भूतापीय स्रोत Geothermal Source कहलाते हैं।) हैं जिनका भविष्य में विकास किया जाना निश्चित है।

जल-विद्युत स्रोतों तथा जीवाश्मी ईंधनों का उपयोग सरल होने के कारण मनुष्य का ध्यान इन स्रोतों की ओर सर्वाधिक गया है। किसी देश के मनुष्यों का जीवन-स्तर इस बात से आंका जाता है कि वहां की जनता विद्युत का कितना उपयोग करती है। इस दृष्टि से भारत का स्थान बहुत नीचे है (सारणी 8.1)। हमारे यहाँ ऊर्जा का मुख्य स्रोत कोयला है। परंतु पिछले दस वर्षों में पैट्रोलियम के विशाल भंडार (आसाम, गुजरात तथा बंबई के पास अरब सागर के तल में) मिले हैं जिनसे हमारी आवश्यकताओं का लगभग आधा भाग पूरा हो जाता है, स्वतंत्रता प्राप्ति के पश्चात जलविद्युत उत्पादन का भी पर्याप्त विकास किया गया है। परंतु इससे संतोष नहीं किया जा सकता है। भविष्य में, विकास के साथ-साथ ऊर्जा की आवश्यकताएं भी बढ़ेंगी, अत: ऊर्जा के नए-नए स्रोतों का खोज व विकास करना आवश्यक है।

सारणी 8.1

भारत में कुछ अन्य देशों की अपेक्षा बिजली की खपत

देश	*अनुमानित बिजली की खपत, प्रति व्यक्ति प्रति वर्ष (KWH/व्यक्ति/वर्ष) (1984-85)*
भारत	220
चीन	340
सिंगापुर	3500
ब्रिटेन	4700
जापान	5200
सोवियत संघ	5100
संयुक्त राज्य अमेरिका	14500

8.4.1 ऊर्जा-स्रोतों का संरक्षण तथा वैकल्पिक स्रोतों का विकास

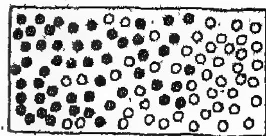
प्रकृति द्वारा जीवाश्मी ईंधनों को निर्मित करने में लंबा समय लगता है। परतु मनुष्य उनको तेजी से समाप्त करता जा रहा है क्योंकि उपयोग करने की गति निर्माण की गति से कहीं अधिक है। ऐसा अनुमान है कि मनुष्य 21वीं शताब्दी के मध्य तक जीवाश्मी ईंधन को समाप्त कर देगा। इसी कारण जीवाश्मी ईंधनों को "अवक्षयी अर्थात समाप्त होने योग्य" (Depletable) तथा "अनवीकरणीय " (non-Renewable) अर्थात जिनको पुन: न उत्पन्न किया जा सके ईंधन,कहते हैं।

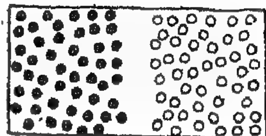
नदियों के जल का विद्युत उत्पन्न करने मे उपयोग भी एक सीमा तक ही संभव है, साथ ही साथ यह स्रोत विभिन्न क्षेत्रों में समान रूप से उपलब्ध नहीं है। अत: यह आवश्यक है कि नए वैकल्पिक स्रोतो को पहचान कर उनका विकास किया जाए। कुछ सभावित ऊर्जा-स्रोतों को नीचे सारणी में प्रस्तुत किया गया है:

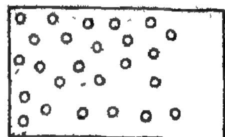
स्रोत	*नवीकरणीय (समाप्त न होने योग्य) अथवा अनवीकरणीय (समाप्त होने योग्य)*
जीवभार	नवीकरणीय
पवन	नवीकरणीय
महासागरीय तरंगें	नवीकरणीय
ज्वारीय तरंगे	नवीकरणीय
नाभिकीय विखंडन-शक्ति	अनवीकरणीय
सौर ऊर्जा (सीधा उपयोग)	नवीकरणीय
नाभिकीय संगलन (इस विधि में ऊर्जा उसी सिद्धांत के अनुसार उत्पन्न होगी जिसके अनुसार तारे ऊर्जा उत्पन्न होते हैं।	नवीकरणीय, क्योंकि इसका मुख्य स्रोत हाइड्रोजन होगा जो प्रचुर मात्रा मे उपलब्ध है।

यद्यपि ऊपर दिए गए स्रोतों का उपयोग अभी पर्याप्त रूप में प्रारम्भ नहीं हुआ है, तब भी इस दिशा में शोध कार्य किया जा रहा है। इनमें से अधिकांश ईंधन, जीवाश्मी-ईंधनो तथा जल विद्युत-शक्ति की अपेक्षा अधिक खर्चीले हैं (कुछ तो बहुत अधिक खर्चीले है) उदाहरणार्थ सौर ऊर्जा इतनी क्षीण होती है कि100 मेगावाट विद्युत उत्पन्न करने के लिए सौर ऊर्जा केंद्र 34×10^{1} m^2 (84 एकड) स्थान घेरेगा जबकि कोयले से इतनी ही विद्युत उत्पन्न करने के लिये उष्मीय शक्ति केंद्र केवल 185 m^2 (0.05 एकड) में बनाया जा सकता है। नाभिकीय विखंडन द्वारा उत्पन्न ऊर्जा का व्यवहारिक उपयोग अभी भी बहुत कठिन है। सक्षेप में कहा जा सकता है कि भविष्य में ऊर्जा और अधिक महंगी होगी अत: ऊर्जा का अधिकतम सरक्षण करना चाहिए।

सभी राष्ट्र अदूरदर्शिता पूर्ण ढंग से जीवाश्मी ईंधन खर्च करते जा रहे थे। परंतु 1974 मे तेल के भाव अचानक बढने पर सभी राष्ट्र चौके और उन्होंने ऊर्जा के संरक्षण की आवश्यकता अनुभव की। वास्तव मे 1984-87 के दौरान तेल की कीमत गिरने का एक मुख्य कारण ऊर्जा का प्रभावी संरक्षण भी रहा जिसके फलस्वरूप पैट्रोलियम-उत्पादों की माग पर अंकुश लगा रहा।





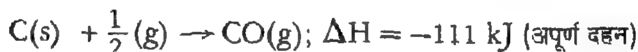


भारत में हमारी एक और समस्या है। यहाँ पर जनसंख्या का एक बडा भाग (लगभग 75%) अभी भी लकडी को ईंधन के रूप में प्रयोग करता है। इसके लिये बहुत बडी संख्या में पेडों की कटाई होती है। जिसके कारण वनो का विनाश होता है तथा अनेक प्राकृतिक आपदाएँ, जैसे ऋतु-परिवर्तन, मिट्टी की कटान तथा बाढ़ उत्पन्न होती है।

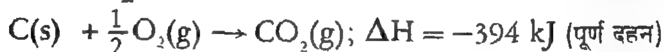
इसको ध्यान में रखते हुए जहाँ एक ओर ऊर्जा के वैकल्पिक तथा नवीकरणीय स्रोत विकसित करने की आवश्यकता हैं, वही दूसरी ओर ऊर्जा के सरक्षण पर भी ध्यान देना चाहिए। इसके लिए दैनिक जीवन में उपयोग हेतु कुछ व्यावहारिक सुझाव निम्नलिखित हैं।

(अ) जहाँ तक संभव हो उपलब्ध ईंधनों में से सर्वाधिक प्रभावी तथा नवीकरणीय ईंधन का उपयोग करना चाहिए (देखें तालिका 8.2)।

(ब) ईंधन जलाने के लिए अच्छे उपकरणों का प्रयोग करना चहिए। आजकल अच्छे, प्रभावी स्टोव (चूल्हे) बनाये जाने लगे हैं। बर्नर में पीली ज्वाला ईंधन का अपूर्ण दहन दर्शाती है जो वायु की अपर्याप्त उपलब्धि के कारण होता है। इन दो परिस्थितियों मे दहन-उष्मा निम्न प्रकार से होती है:



$$C(s) + \frac{1}{2}(g) \rightarrow CO(g); \Delta H = -111 \text{ kJ}$$ (अपूर्ण दहन)



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \Delta H = -394 \text{ kJ}$$ (पूर्ण दहन)

अपूर्ण दहन होने पर ईंधन तो व्यर्थ जाता ही है, इसके साथ-साथ जहरीली कार्बन मोनोक्साइड गैस उत्पन्न होती है जो स्वास्थ्य के लिए हानिकारक है।

(स) ईंधन का उपयोग इस प्रकार नियंत्रित करना चाहिए कि ईंधन कम से कम व्यर्थ हो।

(द) खाना पकाने के लिए उचित आकार का बर्तन ही प्रयोग करना चाहिए। आवश्यकता से अधिक बड़ा बर्तन होने पर बर्तन को गरम करने में ईंधन का अपव्यय होता है। चपटे पेंदे का बर्तन इस्तेमाल करना अधिक अच्छा होता है, क्योंकि गोल पेंदे के बर्तन को गरम करने पर ऊष्मा बर्तन के बगल से निकल कर व्यर्थ जाती है।

(य) खाना पकाते समय ऐसे उपकरण इस्तेमाल करना चाहिए जिनसे ऊर्जा बचती हो, जैसे प्रेशर

कुकर को इस्तेमाल करने पर इसका मूल्य कुछ समय मे ही वसूल हो जाता है क्योंकि इसमे काफी ईंधन की बचत होती है।

(फ) यदि आप बिजली का इस्तेमाल करते हो तो आवश्यकता न होने पर बल्ब, पखे, पप आदि बंद कर देना चाहिए।

(र) बिजली के कनेक्शन समय-समय पर देखते रहना चाहिए ताकि वे ढीले न हों। कनेक्शन ढीले होने पर उनमें से चिनगारियां निकलती हैं और वे गरम हो जाते हैं, जो कि खतरनाक सिद्ध हो सकते है क्योंकि इससे न केवल आग लग सकती है, बल्कि बिजली भी व्यर्थ जाती है।

(ल) पेड़ काटते समय बार-बार सोचें कि क्या इसको काटना आवश्यक है। यदि पेड काटना ही पड़े तो एक पेड़ के स्थान पर दो नये पौधे लगाएं।

सारणी 8.2

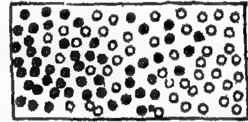
विभिन्न ईंधनों की तुलना

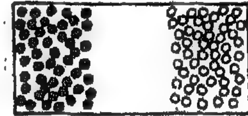
ईंधन	*ऊष्मा का मान (kJ/kg)*	*प्रति इकाई मूल्य (1987) (रुपया)*	*ईंधन की दक्षता (%)*	*किसी परिवार का खाना पकाने मे वार्षिक खर्च (20000/kJ/दिन) (रुपया)*
(1) मृदुकोक	27,000	0 80/kg	28	770
(2) चारकोल	29,000	3.50/kg	28	3150
(3) लकडी (धूप मे सूखी)	16,000	1.20/kg	28	1960
(गाँवो मे आवश्यक ऊर्जा के 70% भाग की पूर्ति लकडी तथा अन्य कृषि अपशिष्ट पदार्थों से होती है। लकडी के चूल्हों की दक्षता पहले की अपेक्षा पर्याप्त सुधार कर 50% तक पहुँचा दी है)।				
(4) गोबर	8,800/kg	0.20/kg	11	1500
(5) केरोसीन	38,000	2.75/kg	48	1100
(6) विद्युत	3,600 kJ/KWH	0.80/KWH	76	2140
(7) द्रवित पैट्रोलियम गैस (सिलिंडरों में खाना पकाने की गैस)	46,000	4/kg	60	1060
(8) गोबर गैस	20,000 kJ/m³	0.60/m³	60	360

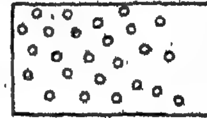
(गोबर गैस बनाने के संयंत्र से गैस के अतिरिक्त अच्छे किस्म का उर्वरक भी प्राप्त होता है)।

8.4.2 ईंधन के उपयोग से प्रदूषण

हमारे शहरों व कस्बों में वायुमंडलीय प्रदूषण बढ़ रहा है जिसका मुख्य कारण परिवहन तथा विद्युत-उत्पादन के लिये जीवाश्मी ईंधनों का उपयोग है। जीवाश्मी ईंधनों के दहन के फलस्वरूप वायुमंडल में कार्बन डाइआक्साइड मुक्त होती है। ऐसा अनुमान किया जाता है कि वायुमंडल में कार्बन डाइ ऑक्साइड की मात्रा बढ़ने पर क्षेत्रीय जलवायु परिवर्तित हो जाती है तथा ताप में भी वृद्धि होती है। जीवाश्मी ईंधनों में अपद्रव्यों के रूप में नाइट्रोजन व सल्फर युक्त यौगिक उपस्थित रहते हैं। इसके अतिरिक्त सल्फर तत्व के रूप में भी उपस्थित रहता है। इनके दहन के फलस्वरूप नाइट्रोजन व सल्फर के ऑक्साइड बनते हैं जो विषैले तथा संक्षारक होते हैं। इनके कारण "अम्लीय वर्षा" (Acidic-Rain) होती है अर्थात् वायुमंडल में इन यौगिकों की उपस्थिति के कारण वर्षा का पानी अम्लीय हो जाता है। इसके अतिरिक्त जीवाश्मी ईंधनों के अपूर्ण दहन के फलस्वरूप कार्बन मोनोऑक्साइड तथा अप्रयुक्त हाइड्रोकार्बन भी मुक्त होते हैं। कार्बन मोनोआक्साइड विषैली गैस है। अब इस ओर अनेक देशों का ध्यान गया है और प्रदूषण को नियंत्रित करने के प्रयत्न किए जा रहे हैं। दुर्भाग्यवश हमारे देश में अभी भी प्रदूषण बढ़ रहा है और इसको रोकने के पर्याप्त उपाय नहीं हो पा रहे हैं।



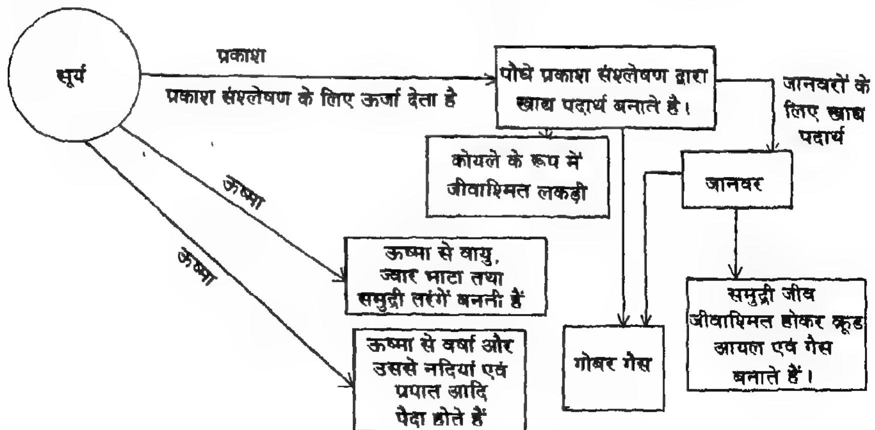




ऊर्जा के अन्य स्रोतों में इतनी ही अथवा इससे भी अधिक समस्याऐं हैं। नाभिकीय-ऊर्जा केन्द्रों पर वायुमंडल में रेडियोधर्मिता मुक्त होने पर अत्यधिक नियंत्रण रखना पड़ता है। इस पर भी कभी-कभी भीषण दुर्घटनाओं (जैसे 1986 में रूस के चेर्नोबिल नगर में तथा 1979 में संयुक्त राज्य अमेरिका के थ्री-माइल आइसलैंड में) के फलस्वरूप जनसंख्या का बड़ा भाग प्रभावित होता है। इस ऊर्जा-स्रोत में एक अन्य बड़ी समस्या नाभिकीय रिएक्टरों द्वारा उत्पन्न रेडियोधर्मी अपशिष्ट पदार्थ को सुरक्षा पूर्वक लम्बे समय तक (कई दशकों तक) संग्रह करने की है।

8.4.3 मूल ऊर्जा स्रोत के रूप में सूर्य

निम्न ऊर्जा-चक्र का अवलोकन करने पर ज्ञात होता है कि वास्तव में ऊर्जा का मूल स्रोत सूर्य ही है।



यही नहीं, अब तो यह भी मत प्रकट किया गया है कि समस्त तत्व तारों में हाइड्रोजन से नाभिकीय संगलन प्रक्रिया द्वारा बने हैं। इस प्रकार कहा जा सकता है कि हमारे चारों ओर समस्त वस्तुएँ, यहाँ तक कि हमारा शरीर और नाभिकीय ईंधन यूरेनियम तारों की धूल के सन्तान है। इसलिए हमारी ऊर्जा के सामान्य स्रोत तारे और विशेष स्रोत सूर्य है। संभवत: हमारे पूर्वजों ने इस तथ्य को पहचान लिया था, तभी तो अनेक धर्मों में सूर्य को ईश्वर मान कर उनकी आराधना की जाती है।

8.5 किसी रासायनिक अभिक्रिया में स्वत: परिवर्तन की दिशा किस पर निर्भर करती है ?

हम देख चुके हैं कि प्रकृति में उष्माक्षेपी तथा उष्माशोषी दोनों ही प्रकार, की अभिक्रिया के होने की प्रवृत्ति* स्वत: होती है। ऐसी अभिक्रियाओं में अभिकारकों की अपेक्षा उत्पाद अधिक स्थायी होते हैं। उष्माशोषी अभिक्रियाओं में उत्पादों की एन्थैल्पी अभिकारकों की एन्थैल्पी से अधिक होती है। अत: इस अवस्था में एक रोचक स्थिति यह बनती है कि स्वत: परिवर्तनों में अपेक्षाकृत उच्च एन्थैल्पी युक्त उत्पाद अभिकारकों की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं।

हम जानते हैं कि जल अथवा अन्य कोई भी वस्तु न्यूनतम गुरुत्वीय स्थितिज-ऊर्जा प्राप्त कर साम्य अवस्था में पहुचने का प्रयत्न करती है। जल ऊँचे स्थान से नीचे स्थान की ओर बहकर अथवा कोई वस्तु ढलान पर लुढ़ककर वह स्थिति ग्रहण करती है जिसमें पदार्थ का केन्द्र पृथ्वी के केन्द्र से न्यूनतम दूरी पर होता है। इससे स्पष्ट है कि किसी स्वत: परिवर्तित होने वाले रासायनिक अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी का कम होना आवश्यक नहीं है। इस तथ्य को स्पष्ट करने के लिए अब हम निम्नलिखित प्रयोग करते हैं।

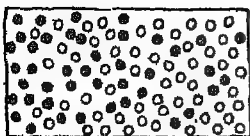
एक रबड़ का छल्ला लें (अ) इसको एक दम खींच कर मस्तक पर रखें तथा तुरन्त यह अनुभव करें कि इसका ताप बढ़ा है या घटा है अर्थात् बताइये कि यह परिवर्तन (रबड़ का छल्ला खींचना) उष्माक्षेपी क्रिया है अथवा उष्माशोषी क्रिया है ? (ब) एक रबड़ के छल्ले को खींच कर कुछ समय प्रतीक्षा करे ताकि इसका ताप कक्ष तापमान के बराबर हो जाये। अब इसका एक सिरा अचानक छोड़ें और मस्तक पर रखकर अनुभव करें कि यह क्रिया उष्माक्षेपी है अथवा उष्माशोषी है ?

उपरोक्त प्रयोग में यह अवलोकित किया जाता है कि रबड़ के छल्ले की प्राकृतिक प्रवृति यह है कि वह सिकुड़ कर स्थायी स्थिति में पहुंच जाये। यद्यपि इस क्रिया में परिवेश अर्थात् वायुमंडल से उष्मा अवशोषित होती है (ऊष्माशोषी)। इससे यह स्पष्ट है कि प्रत्येक परिवर्तन अपनी प्राकृतिक दिशा में अग्रसर होता है चाहे उसमें निकाय की ऊर्जा बढ़े अथवा घटे। प्राकृतिक प्रवृति की दिशा ऊर्जा में ऐच्छिक कमी के अतिरिक्त कई कारकों द्वारा निश्चित किया जाता है। हम जानते हैं कि ऐसा केवल एक ही कारक है। हम निम्नलिखित प्रयोग से इस कारक को समझने का प्रयास करेंगे।

(1) एक ट्रे (लगभग 10 cm^2) लेकर उसको दो बराबर भागों में बांट लेते हैं। एक भाग में संगमरमर की एक रंग की गोलियाँ रखते हैं तथा दूसरे भाग में किसी अन्य रंग की उसी आकार व मात्रा की गोलियाँ रखते हैं। चित्र 8.2 के अनुसार ट्रे में कुछ खाली स्थान छोड़ दिया जाता है।

---

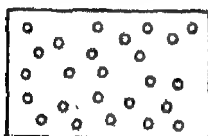
* ऐसी अभिक्रिया जिसमें स्वत: होने की प्रवृत्ति होती है, स्वत: प्रवर्तित अभिक्रिया कहलाती है।





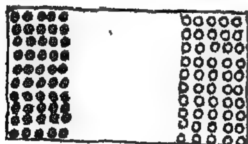
चित्र 8.2 ट्रे के अन्दर गाढ़े एवं हल्के रंग के मार्बल दो अलग-अलग ग्रुपों में रखे हैं।



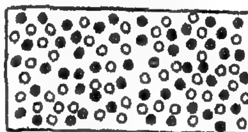


अब ट्रे को धीरे धीरे हिलाते हैं, और देखते है कि संगमरमर की गोलियाँ ट्रे में किस प्रकार स्थान बदलती हैं। चित्र 8.3 (अ) तथा 8.3 (ब) के अनुसार ट्रे को हिलाएं। गोलियों के खिसकने की स्वाभाविक दिशा कौन सी होगी ? चित्र 8.3 (अ) में आप भिन्न रंगों की गोलियों को पृथक-पृथक रख कर हिलाना प्रारम्भ करते हैं जबकि चित्र 8.3 (ब) में प्रारंभिक अवस्था में दोनों रंगों की गोलियाँ मिली हुई हैं। क्या चित्र 8.3 (ब) में प्रदर्शित स्थिति संभव है ?

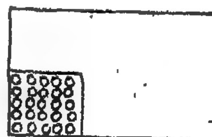
चित्र 8.3(अ)



चित्र 8.3(ब)



चित्र 8.4

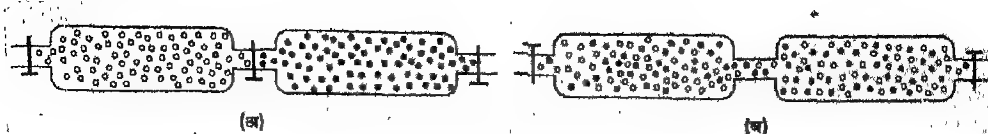


चित्र 8.3 (अ) *चित्र 8.2 में दिखायी मार्बल की ट्रे को लेकर हम प्रारम्भ करते हैं। पेज 215, जिसमें चित्र 8.3 (अ) है, से प्रारम्भ करके पन्ने को पीछे की तरफ पलटिए। आप क्या पाते हैं ? क्या यह सम्भव है ?*

चित्र 8.3 (ब) *हम उन्हीं मार्बलों से युक्त ट्रे से प्रारम्भ करते हैं किन्तु इनमें मार्बल पूरे आपस में मिले हुए हैं। चित्र (8.3 ब) पर निगाह रखते हुए पेज 215 से पन्ने को पीछे पलटिए। आप क्या पाते हैं ? क्या यह संभव है ?*

चित्र 8.4 *हम एक बर्तन से प्रारम्भ करते हैं जिसके अंदर विभाजन है। बर्तन के ऊपर बन्द जगह में गैस भरी है। यदि विभाजन हटा दिया जाय तो क्या होगा। दोनों तरफ से पन्नों को पलटिए और बताइए कि कौन-सा स्वत: है।*

चित्र 8.4 उन स्थितियों को प्रदर्शित करता है जबकि हम शुरू में पात्र के एक कोने में सभी अणु रखकर प्रारंभ करते हैं। ऐसा एक तरफ के दीवार को खोलकर कर सकते हैं। अणु संग्रहित अवस्था से फैल तो सकते हैं परंतु फैले हुए अणु वापस एक कोने में एकत्र नहीं हो सकते। इस प्रकार की स्थिति तब होती है जब दो भिन्न गैसें (जैसे ब्रोमीन वाष्प तथा वायु) दो भिन्न पात्रों में लेते हैं और फिर दोनों पात्रों को एक नली द्वारा जोड़कर बीच की टोंटी खोल देते हैं जिससे कि दोनों गैसें आपस में मिल सकें (चित्र 8.5)।



चित्र 8.5 ब्रोमीन वाष्प एवं वायु का मिश्रण (अ) मिलने से पहले की स्थिति (ब) कुछ घंटों के बाद की स्थिति

उपरोक्त प्रयोगों से यह स्पष्ट है कि अणुओं की प्राकृतिक प्रवृति बिखरने की है अर्थात् वे व्यवस्थित क्रम (Order) से " अव्यवस्थित क्रम" (Disorder) में बदलते हैं।

अतः सभी प्राकृतिक प्रक्रियाओं में दो बातें होती है; ऊर्जा में कमी होना तथा व्यवस्थित क्रम से अव्यवस्थित क्रम में परिवर्तन। जिस प्रकार हम ऊर्जा को जूल में मापते हैं, क्या उसी प्रकार हम व्यवस्थित अथवा अव्यवस्थित स्थिति को किसी इकाई में माप सकते है? इस संदर्भ में "एंट्रॉपी" की अवधारणा को प्रस्तुत किया गया जिसके आधार पर प्राकृतिक प्रक्रियाओं को समझने में आसानी हो गई। यहाँ पर यह कहना ही पर्याप्त होगा कि "**एंट्रापी**" वह मात्रा है जिसके आधार पर किसी निकाय की व्यवस्थित अथवा अव्यवस्थित स्थिति को प्रदर्शित किया जा सकता है। किसी निकाय के व्यवस्थित स्थिति घटने अर्थात अव्यवस्थित स्थिति बढ़ने की दशा में उसकी एंट्रॉपी बढ़ती है। प्रकृति में एंट्रॉपी बढ़ने की प्रवृति स्वतः (Spontaneous) है। उदाहरणार्थ उपरोक्त सभी प्रयोगों में व्यवस्थित स्थित घटने तथा एंट्रॉपी बढ़ने की प्रवृति स्वतः है। एंट्रॉपी की इकाई जूल प्रति केल्विन (J/K) है।

अब हम कुछ सामान्य अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं हम देख चुके हैं कि प्रत्येक अभिक्रिया निम्नतम ऊर्जा तथा अधिकतम यादृच्छिकता (Maximum Randomness) की ओर बढ़ती है, अर्थात् उस अभिक्रिया के होने की अधिक संभावना होती है जो उष्माक्षेपी (Exothermic) होता है तथा जिसमें एंट्रॉपी बढ़ती हो। यदि एंट्रापी S द्वारा तथा एंट्रापी परिवर्तन ΔS द्वारा प्रदर्शित किया जाय तो उन रासायनिक परिवर्तनों के संपन्न होने की प्रवृति स्वतः होगी जिनमें ΔH ऋणात्मक तथा ΔS धनात्मक हैं। परंतु ऐसी रासायनिक अभिक्रियाएं भी होती हैं जिनमें ΔH धनात्मक होता है। इसी प्रकार कुछ ऐसी रासायनिक अभिक्रियाएं भी हैं जिनमें एंट्रॉपी का मान घटता है। इसके आधार पर वैज्ञानिकों ने निष्कर्ष निकाला कि किसी रासायनिक अभिक्रिया के होने की प्राकृतिक-प्रवृति (स्वतः प्रवर्तिता (spontaneity)) के लिए आवश्यक है कि ΔH तथा ΔS पर सम्मिलित रूप से विचार किया जाए। एंथैल्पी तथा एंट्रापी में संबंध प्रदर्शित करने वाला फलन "मुक्त ऊर्जा" (Free Energy) कहलाता है जिसको G द्वारा प्रदर्शित करते हैं। यह प्रतीक G मुक्त-ऊर्जा सिद्वांत के जनक जे. विलार्ड गिब्स के नाम से लिया गया है)। G, H, तथा S में निम्नलिखित संबंध है:

$$G = H - TS$$

तथा नियत ताप व दाब पर मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन ΔG निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(यहां T, केल्विन में तापमान है।)

अतः किसी अभिक्रिया के स्वतः प्रवृति होने की संभावना ΔG पर निर्भर करती है। यह पाया गया है कि ΔH तथा ΔS के चिन्ह कुछ भी हों, कोई अभिक्रिया तभी स्वतः प्रवृति होगी जबकि ΔS का मान

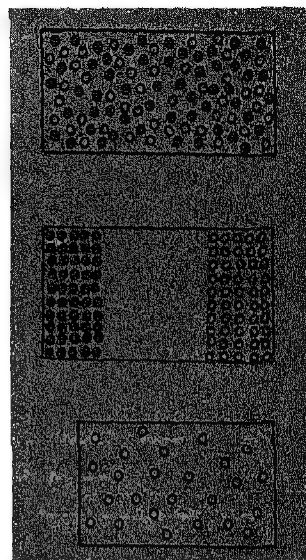
ऋणात्मक हो, अर्थात् निकाय की मुक्त ऊर्जा का मान कम हो।" किसी स्वतः प्रवृति अभिक्रिया के लिए,

$$G \text{ उत्पादन} - G \text{ अभिकारक} = \Delta g < 0$$

Δ G का मान शून्य होने पर अभिक्रिया साम्यावस्था में होगी, अर्थात्

$$\Delta G_{\text{साम्य}} = 0$$

परंतु Δg धनात्मक अर्थात् $\Delta g > 0$ होने की दशा में अभिक्रिया स्वतः प्रवृति नहीं होती। परंतु इस अभिक्रिया की विपरीत अभिक्रिया स्वतः प्रवृति होगी।



ΔG का ऋणात्मक मान, जो स्वतः प्रवृति अभिक्रिया को प्रदर्शित करता है, की सर्वाधिक उपर्युक्त अवस्था यह है कि ΔH का मान ऋणात्मक तथा ΔS का मान धनात्मक हो परंतु ΔH का उच्च ऋणात्मक मान, प्रतिकूल एंट्रापी परिवर्तन को भी निष्प्रभावी कर देता है। जिसके फलस्वरूप Δ G का मान ऋणात्मक प्राप्त होता है तथा अभिक्रिया स्वतः प्रवृति हो जाती है। इसी प्रकार एन्ट्रापी परिवर्तन का उच्च मान तथा उपर्युक्त ताप ($T\Delta S$) प्रतिकूल एन्थैल्पी परिवर्तन को निष्प्रभावी कर Δ G को ऋणात्मक कर देते हैं।

निम्नलिखित सारणी में यह दर्शाया गया है कि किसी अभिक्रिया में ΔH तथा ΔS के चिन्ह किस प्रकार उसे स्वतः परिवर्तित बनाते हैं।

सारणी 8.3

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	*निष्कर्ष*
–	+	–	अभिक्रिया सभी तापों पर स्वतः प्रवृति है।
+	–	+	अभिक्रिया सभी तापों पर स्वतः प्रवृति नहीं है।
–	–	– (न्यून T पर)	अभिक्रिया न्यून ताप पर स्वतः प्रवृति है
		+ (उच्च T पर)	अभिक्रिया उच्च ताप पर स्वतः प्रवृति नहीं है
+	+	+ (न्यून T पर)	अभिक्रिया न्यून ताप पर स्वतः प्रवृति नहीं है
		– (उच्च T पर)	अभिक्रिया उच्च ताप पर स्वतः प्रवृति है

उपरोक्त सारणी से स्पष्ट है कि किसी अभिक्रिया की स्वतः प्रवृतिता निश्चित करने में ताप अत्यधिक महत्वपूर्ण है। ऐसा संभव है कि कोई अभिक्रिया/प्रक्रिया न्यून ताप पर स्वतः प्रवृति न हो परंतु वह अपेक्षाकृत थोड़े ही उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित हो जाता है अथवा इसका विपरीत भी हो सकता है। इस कथन को स्पष्ट करने के लिए हम बर्फ के जल में परिवर्तन पर विचार करते हैं।

बर्फ ———→ जल

तापमान (T) (°C)	(K)	ΔH (जूल)	ΔS (जूल/केल्विन)	TΔS (जूल)	ΔG (जूल)
– 10	263	5614	20.5	—	+ 227
0	273	6006	22.0	6006	0
+ 10	283	6391	23.4	6622	– 231

सभी तापमानों पर ΔH धनात्मक है, अर्थात बर्फ को पिघलाने के लिए ऊष्मा देना आवश्यक है। ठोस बर्फ द्रव-जल की अपेक्षा अधिक उपस्थित है, अतः इसमें ΔS भी धनात्मक है। परंतु तापमान परिवर्तित होने पर ΔG का चिन्ह परिवर्तित हो जाता है:

(i) 263 K पर $\Delta G>0$ है, जो दर्शाता है कि जल की अपेक्षा बर्फ अधिक स्थायी है।
(ii) 283 K पर $\Delta G<0$ है, जो दर्शाता है कि जल की अपेक्षा बर्फ कम स्थायी है।
(iii) 273 K पर $\Delta G = 0$ जो दर्शाता है कि बर्फ तथा जल साम्यावस्था में हैं।

इससे स्पष्ट है कि एंट्रॉपी व एंथैल्पी परिवर्तन ही किसी अभिक्रिया की स्वतः प्रवृतिता को निश्चित करते हैं।

8.6 प्रकृति में ऊर्जा संरक्षण होने पर ऊर्जा संकट क्यों होता है ?

खंड 8.5 में हमने ऐसी कई प्रक्रियाओं का अध्ययन किया जो केवल एक ही दिशा में हो सकती हैं, अर्थात वह दिशा जिसके फलस्वरूप अव्यवस्था की स्थिति बढ़ती है। चित्र 8.5 (अ) में प्रदर्शित स्थिति के अनुसार जब हम ब्रोमीन व वायु के अणुओं को अलग करते हैं तो कुछ समय पश्चात चित्र 8.5 (ब) में प्रदर्शित स्थिति प्राप्त होती है। इसके अतिरिक्त कोई अन्य प्रायिकता (उदाहरणतः बाईं ओर के पात्र में 75% ब्रोमीन अणु होने की प्रायिकता) होने की बहुत कम संभावना है। हम चित्र 8.5 (अ) की स्थिति में लौट सके इसकी प्रायिकता बहुत ही कम या शून्य के बराबर है। 8.5 (ब) से 8.5 (अ) की स्थिति में लौटने के लिए कई भौतिक प्रक्रियाएं, जैसे ब्रोमीन के अणुओं को भौतिक विधियों द्वारा पृथक कर अलग-अलग पात्रों में भरना इत्यादि के लिए कुछ कार्य करना होगा अर्थात् ऊर्जा व्यय करनी होगी।

इसी प्रकार ईंधन को जलाना "एक दैशिक प्रक्रिया" है तथा ईंधन का पुनर्निर्माण, जैसे वायु में मुक्त कार्बन डाइ ऑक्साइड को पुनः कोयले में परिवर्तित करने के लिए प्रकृति को काफी कार्य (प्रकाश-संश्लेषण की

प्रक्रिया द्वारा) करना पड़ता है। अनेक प्रक्रियाओं के इस "एक दैशिक गुण" के कारण ही ईंजनों की दक्षता 100 % नहीं होती, अर्थात्

$$\frac{\text{ईंजन द्वारा किया गया कार्य}}{\text{ईंजन को दी गई ऊर्जा}} \quad \text{सदैव 1 से कम होती है।}$$

यद्यपि ऊर्जा का संरक्षण होता है, तथापि इसका कुछ भाग ऐसे रूप में परिवर्तित हो जाता है जिसको पर्याप्त कार्य किए बिना मूल रुप में परिवर्तित नहीं किया जा सकता (यह ऊर्जा की उस मात्रा के तुल्य है जो एंट्रापी बढ़ाने में खर्च होती है)।

अत: उपयोगी कार्य के सिद्घांत से निम्नलिखित संबंध प्राप्त होता है

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \text{अधिकतम उपयोगी कार्य}$$

ΔG के मान पर ही यह निर्भर करता है कि किसी प्रक्रिया से हम कितना कार्य कर सकते हैं।

अत: विश्व में ऊर्जा-संकट को संक्षेप में इस प्रकार कहा जा सकता है कि "विश्व की ऊर्जा तो नियत रहती है परंतु जीवन-प्रक्रियाओं द्वारा यह उन रुपों में परिवर्तित हो रही है जो अधिक खर्चीली है तथा इस्तेमाल करने में कम सुविधाजनक है"।

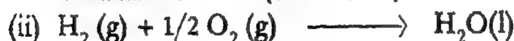
अभ्यास

8.1 रिक्त स्थानों की पूर्ति करो—



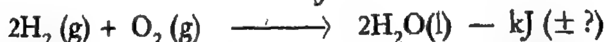
(i) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + 185\ kJ$

यह अभिक्रिया ऊष्मा —— (शोषी या क्षेपी ?) है।



(ii) $H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \longrightarrow H_2O(l)$

$\Delta H = -\ 286\ kJ$



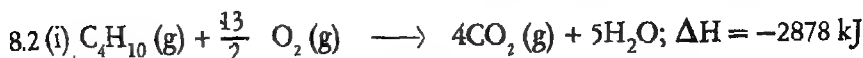
$2H_2\ (g) +\ O_2\ (g) \longrightarrow 2H_2O(l)\ -\ kJ\ (\pm\ ?)$



(iii) $CH_4\ (g) + 2O_2 \longrightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g)$

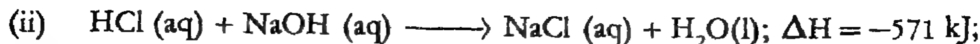
$\Delta H = -809\ kJ$

1 kg $CH_4(g)$ का कैलोरी मान अथवा ईंधन मान ———— kJ/kg है।

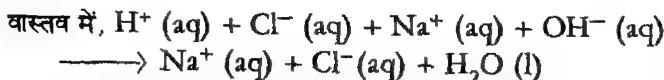


8.2 (i) $C_4H_{10}\ (g) + \frac{13}{2}\ O_2\ (g) \longrightarrow 4CO_2\ (g) + 5H_2O;\ \Delta H = -2878\ kJ$

ब्यूटेन गैस की ΔH.......ऊष्मा है।

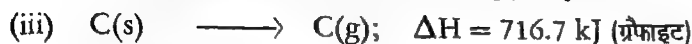


(ii) $HCl\ (aq) + NaOH\ (aq) \longrightarrow NaCl\ (aq) + H_2O(l);\ \Delta H = -571\ kJ;$



वास्तव में, $H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) + Na^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$
$\longrightarrow Na^+\ (aq) + Cl^-(aq) + H_2O\ (l)$

ΔH हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम हाइड्राक्साइड विलयनों की—ऊष्मा है।



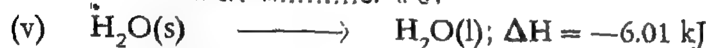
(iii) $C(s) \longrightarrow C(g);\quad \Delta H = 716.7\ kJ$ (ग्रेफाइट)

ΔH ग्रेफाइट की......ऊष्मा है।



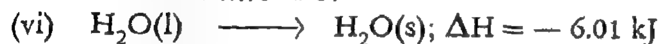
(iv) $C(s) \longrightarrow C(g)\ ;\ \Delta H = 714.8\ kJ$

ΔH हीरे की........ऊष्मा है।



(v) $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l);\ \Delta H = -6.01\ kJ$

ΔH बर्फ की....ऊष्मा है।



(vi) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s);\ \Delta H = -6.01\ kJ$

ΔH जल की........ऊष्मा है।



(vii) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g);\ \Delta H = 40.7\ kJ$

ΔH जल की.........ऊष्मा है।



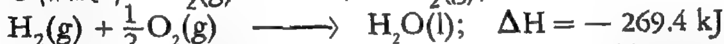
(viii) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l);\ \Delta H = -40.7\ kJ$

ΔH भाप की......ऊष्मा है।

8.3 निम्न आंकड़ों से ग्लूकोस की दहन-ऊष्मा (Heat of Combustion) की गणना करें:



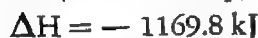
C (ग्रेफाइट) $+ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g);\quad \Delta H = -395.0\ kJ$



$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l);\quad \Delta H = -269.4\ kJ$



6 C(ग्रेफाइट) $+ 6H_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow C_6H_2O_6(s)$ ग्लूकोस



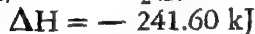
$\Delta H = -1169.8\ kJ$

8.4 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए एंट्रॉपी-परिवर्तन, ΔS प्रति मोल, की गणना करें :

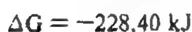
(i) हाइड्रोजन का ईंधन सैल में 298 K पर दहन



$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$

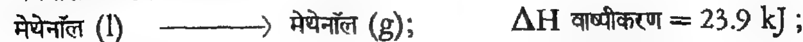


$\Delta H = -241.60\ kJ$



$\Delta G = -228.40\ kJ$

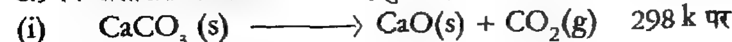
(ii) मेथेनॉल का उसके क्वथनांक पर वाष्पीकरण :



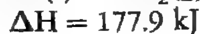
मेथेनॉल (l) $\longrightarrow$ मेथेनॉल (g); ΔH वाष्पीकरण $= 23.9\ kJ$;

क्वथनांक $= 338\ K$

8.5 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन, की प्रतिमोल गणना करें:



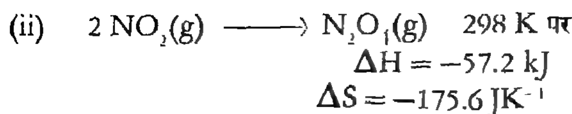
(i) $CaCO_3\ (s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ 298 k पर



$\Delta H = 177.9\ kJ$



$\Delta S = 160.4\ JK^{-1}$



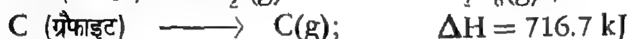
(ii) $2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ 298 K पर

$$\Delta H = -57.2\ kJ$$
$$\Delta S = -175.6\ JK^{-1}$$

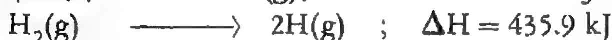
8.6 निम्नलिखित आंकडों की सहायता से C—C बंध-ऊर्जा ज्ञात कीजिए।



$$2\,C\ (\text{ग्रैफाइट}) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow C_2H_6(g)\ ,\ \Delta H = -\,84.67\ kJ$$



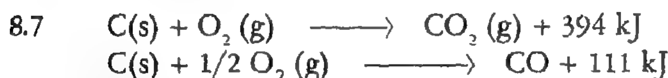
$$C\ (\text{ग्रैफाइट}) \longrightarrow C(g);\qquad \Delta H = 716.7\ kJ$$



$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)\ ;\ \Delta H = 435.9\ kJ$$

मान लें कि C–H बंध-ऊर्जा का मान 416 kJ है तो इसको $kJ\ mol^{-1}$ प्रदर्शित कीजिए।

8.7



$$C(s) + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 394\ kJ$$
$$C(s) + 1/2\,O_2\,(g) \longrightarrow CO + 111\ kJ$$

(i) एक भट्टी में कोयला (मान लो कि कोयले में भार का 80% कार्बन है) जलाया जाता है। परन्तु भट्टी में ऑक्सीजन अपर्याप्त मात्रा में उपलब्ध होने के कारण 60% कार्बन में तथा 40% CO_2 में परिवर्तित होता है। इन परिस्थितियो मे 10 kg कोयला जलाने पर उत्पन्न ऊष्मा की मात्रा ज्ञात कीजिए।

(ii) यदि उपरोक्त प्रयोग में अधिक अच्छी भट्टी प्रयुक्त की जाए जिसमें केवल CO_2 ही बने तो उत्पन्न ऊष्मा की मात्रा ज्ञात कीजिए।

(iii) खराब भट्टी प्रयुक्त करने के कारण ऊष्मीय मान में प्रतिशत कमी की गणना कीजिए।

8.8 पशुओं के मलमूत्र के बैक्टीरियाजनित किण्वन के फलस्वरूप उत्पन्न गोबर गैस में मुख्यतः मेथेन गैस बनती है। मेथेन की CO_2 तथा जल (गैस रूप में) दहन-ऊष्मा निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है :



$$CH_4(g) + 2O_2\,(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O + 809\ kJ$$

किसी गाव में 100 परिवार रहते हैं। यदि यह माना जाय कि प्रत्येक परिवार को 20,000 kJ ऊर्जा की प्रतिदिन आवश्यकता होती हो तथा गोबर गैस में भारानुसार केवल 80% मेथेन हो तो गांव के उपयोग के लिए प्रतिदिन कितनी गोबर गैस बनानी पड़ेगी।

8.9 (i) किसी व्यक्ति को 10000 kJ ऊर्जा की प्रति दिन आवश्यकता होती है। यदि यह जाना जाए कि उसकी ऊर्जा की आवश्यकता की पूर्ति केवल ग्लूकोस के रूप में कार्बोहाइड्रेट द्वारा होती है तो उसको कितनी ग्लूकोस (मात्रा) प्रतिदिन खाना पड़ेगा ?

(ii) कोई व्यक्ति प्रतिदिन 0.350 kg कार्बोहाइड्रेट (ग्लूकोस) तथा 200 g वसीय पदार्थ खाता है। वसा के दहन के फलस्वरूप $39000\ kJ\ kg^{-1}$ ऊर्जा उत्पन्न होती है। यदि शरीर समस्त कार्बोहाइड्रेट अवशोषित कर लेता है, तो यह मानते हुए कि वह वसा की 50% मात्रा त्याग देता है तो उस व्यक्ति का वजन प्रतिवर्ष कितना बढ जाएगा ?

8.10 किसी व्यक्ति की खुराक 9500 kJ प्रति दिन के तुल्य है और वह 12000 kJ ऊर्जा प्रतिदिन खर्च करता है। प्रतिदिन आंतरिक-ऊर्जा की आपूर्ति सग्रहित सुक्रोस (1632 kJ/100 g) द्वारा होती हो तो मनुष्य का 1 kg वजन कितने दिन में कम होगा ? (इस संदर्भ में जल की हानि की उपेक्षा कीजिए)।

8.11 मानक वायुमंडलीय दाब पर $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(l)$ भाप परिवर्तन के संदर्भ मे निम्न सारणी में रिक्त स्थानों की पूर्ति करें :

t°C	T K	ΔH (एंथैल्पी-परिवर्तन) kJ mol⁻¹	ΔS (एंट्रापी परिवर्तन परिवर्तन) J mol⁻¹ K⁻¹	ΔG (मुक्त ऊर्जा) kJ
90	363.0	41.1	— —	+ 1.193
100	373.0	40.7	109	—
110	383.0	40.1	— —	– 0.979

8.12 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्रदर्शित कीजिए कि क्रमबद्धता (Order) बढती है या घटती है और इसके परिणामस्वरूप निकाय की एंट्रॉपी परिवर्तन की दिशा क्या होगी ?

(i) खिंचा हुआ रबड का छल्ला ⟶ ढीला रबड का छल्ला

(ii) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$

(iii) शुष्क बर्फ (ठोस कार्बन डाइऑक्साइड) ⟶ $CO_2(g)$

(iv) भाप ⟶ जल

(v) $Cr^{3+} + 6H_2O(aq) \longrightarrow Cr(H_2O)_6^{2+}$

(vi) $CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{संश्लेषण}]{\text{प्रकाश}}$ कार्बोहाइड्रेट $+ O_2$

(vii) प्रोटीन (कुंडलीत रूप, Coiled form)⟶ विकृतिकृत प्रोटीन (यदृच्छित कुंडलीय रूप (Random Coil form)

(viii) सामान्य अंडा ⟶ ठोस उबला अंडा

8.13 A + B ⟶ C + D अभिक्रिया पर विचार करते हुए उत्तर दीजिए :

(i) यदि अभिक्रिया ऊष्माशोषी तथा अंकित दिशा में स्वतः प्रवृति हो तो ΔG तथा ΔS के क्या चिन्ह होंगे ?

(ii) अभिक्रिया के अंकित दिशा में ऊष्माक्षेपी तथा स्वतः प्रवृति होने की स्थिति में ΔG तथा ΔS के क्या चिन्ह होंगे ?

(iii) यदि अभिक्रिया प्रदर्शित दिशा के विपरीत ओर ऊष्माक्षेपी तथा स्वतः प्रवर्तित हो तो उस स्थिति मे ΔG तथा ΔS के क्या चिन्ह होंगे जिस दिशा मे अभिक्रिया दर्शायी गयी है ?

एकक : नौ

रासायनिक साम्य
(CHEMICAL EQUILIBRIUM)

इस स्थिति में हम क्या करेंगे जबकि हम न पीछे जा सकते हैं और न ही आगे ?

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे

- भौतिक व रासायनिक प्रक्रियाओं में साम्य (Equilibrium) की गतिशील प्रकृति,
- साम्य स्थिरांक का गणितीय व्यंजक प्राप्त करना तथा इसकी सहायता से रासायनिक परिवर्तन की सीमा (Extent) ज्ञात करना,
- साम्यावस्था के स्थूल गुणों की स्थिरता (Constancy) के पदों में इसके अभिलक्षण (Characteristics),
- साम्यावस्था पर सांद्रता, दाब तथा ताप का प्रभाव,
- अम्ल-क्षार (Acid Bases) तथा pH का सिद्धांत,
- आयनिक निकायों जैसे विद्युत-अपघट्यों (Electrolytes) (अम्ल-क्षार सहित) का आयनीकरण (Ionisation) तथा अल्पविलेय लवणों की विलेयता के संदर्भ में साम्यावस्था के नियम का उपयोग।

रासायनिक क्रियाओं के अनुभव के आधार पर हमारा यह विश्वास है कि जब हम अभिकारकों को सही अनुपात में मिलाते हैं और अभिक्रिया कराते है तो सभी अभिकारक उत्पादो मे परिवर्तित हो जाते है और अभिक्रिया में या तो ऊर्जा निकलती है या तो अवशोषित होती है। यह धारणा रासायनिक विश्लेषण मे महत्वपूर्ण है विशेष करके उस स्थिति मे जबकि हम स्टाइकियोमेट्री (रासायनिक अकगणित) का प्रयोग करके भारात्मक (gravimetric) अथवा आयतनात्मक (volumetric) विश्लेषण से किसी निकाय में उपस्थित पदार्थों की मात्रा का सही मान बताना चाहते है। यह बात सभी स्थितियो मे सही नही है। बहुत सारी अभिक्रियायें ऐसी हैं जो कुछ ही सीमा (extent) तक होती हैं, और अभिक्रिया के बाद प्राप्त मिश्रण मे अभिकारक एवं उत्पाद दोनो ही उपस्थित होते है। तब हम कहते है कि 'रासायनिक साम्य' (Chemical Equilibrium) की स्थिति आ गई है। मिश्रण के गुणों में समय के साथ परिवर्तन नहीं होता है। हम इस एकक में रासायनिक साम्य के बहुत से पहलुओं पर विचार करेंगे। निकाय (system) की दशाओं, जैसे ताप, दाब, अभिकारकों की सान्द्रता एवं अभिक्रियाओं के स्थान से उत्पाद को हटाकर एवं उत्पाद की सान्द्रता बदलकर हम अभिक्रिया की सीमा (extent) को नियंत्रित कर सकते है। यह एक महत्वपूर्ण पहलू है जो औद्योगिक प्रक्रमों की डिजाइन में बहुत बडी भूमिका निभाता है।

आइए 0.1 M पोटेशियम क्रोमेट के 10 cm^3 विलयन मे 0.1 M लेड नाइट्रेट का 10 cm^3 विलयन मिलाएं। प्राप्त अवक्षेप को छान लें और छनित में पोटेशियम क्रोमेट की कुछ बूंदे डालें। आइए देखे कि क्या कुछ अवक्षेप और बन सकता है। सर्वप्रथम लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप बनता है और अभिक्रिया लगभग पूर्ण होने के करीब हो जाती है। यदि निम्न समीकरण के अनुसार,



$$Pb(NO_3)_2\,(aq) + K_2CrO_4(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s) + 2KNO_3\,(aq)$$

अभिकारको को ठीक निश्चित मात्रा में मिलाया जाय तो कोई अवक्षेप नहीं बनता। यह एक ऐसी अभिक्रिया है जो लगभग पूरी हो जाती है। हम अभिक्रिया 'पूरी' हो गई के स्थान पर 'लगभग पूरी हो गई' कहते हैं। इसको हम बाद मे तब समझेंगें जब इसी एकक में विलेयता गुणनफल के बारे में बात करेंगे।

अमोनिया विलयन की बोतल खोलने पर (सावधानीपूर्वक, 0.1M से भी अधिक तनु विलयन लेना चाहिए) आप तुरंत अमोनिया की गंध का अनुभव करते हैं। इसकी जल में अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :



$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

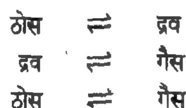
अमोनियम आयन (NH_4^+) गंधहीन होता है। अत: स्पष्ट है कि जलीय विलयन में $NH_3(g)$ पूर्ण रूप से $NH_4^+(aq)$ में परिवर्तित नहीं हुई है। विलयन OH^- आयनों की उपस्थिति के कारण क्षारीय (लिटमस परीक्षण) होता है।

उपरोक्त प्रयोगिक अवस्थाओं के लिए हम कहते हैं कि अंतत: रासायनिक मिश्रण मे पदार्थ रासायनिक साम्यावस्था में है। इस स्थिति को दर्शाने के लिए हम $\longrightarrow$ चिन्ह का प्रयोग न कर $\rightleftharpoons$ चिन्ह का प्रयोग करते हैं। ऐसी अभिक्रिया मे यदि हम दांयी ओर स्थित पदार्थों को मिलाएं तो कुछ ही समय पश्चात बाईं ओर स्थित पदार्थ पर्याप्त मात्रा मे बन जाएंगे। अत: इन अभिक्रियाओं में अभिकारको व उत्पादों में स्पष्ट अंतर नहीं है। हम सभी पदार्थों को जो विलयन में साम्यावस्था में उपस्थित हैं, अभिकारक कहते हैं।

यदि हम उपरोक्त प्रयोग में अमोनिया विलयन को उबालें तो कुछ समय पश्चात अमोनिया की गंध आनी बन्द हो जायेगी। विलयन में OH^- आयनों (लिटमस परीक्षण) तथा NH_4^+ आयनों (नेसलर अभिकर्मक द्वारा) का परीक्षण करने पर ज्ञात होता है कि अब ये आयन उपस्थित नहीं हैं। विलयन मे वायु बुदबुदा कर भी अमोनिया को दूर किया जा सकता है। इसका कारण हम बाद में समझने का प्रयत्न करेंगे।

9.1 भौतिक परिवर्तनों में साम्यावस्था (Equlibrium Involving Physical Changes)

कुछ भौतिक परिवर्तनो में साम्यावस्था के अध्ययन की सहायता से साम्य पर निकाय की विशेषताओ को आसानी से समझा जा सकता है। सामान्यत: निम्न तीन प्रकार के परिवर्तन होते हैं:



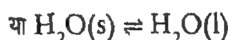
हम इनमे से कुछ पर यहां विचार करेंगे :

9.1.1 ठोस – द्रव साम्यावस्था (Solid—Liquid Equilibrium)

यदि हम बर्फ तथा जल के मिश्रण को 273 K ताप तथा सामान्य वायुमंडलीय दाब पर एक ऐसे अच्छी किस्म के थर्मस फ्लास्क, जिसमें ऊष्मा का आदान-प्रदान बिल्कुल न हो पाएं, में रखकर अध्ययन करें तो हम साम्यावस्था के अनेक गुण आसानी से समझ सकते हैं। हम देखेंगे कि बर्फ तथा जल की मात्राएं स्थिर रहेंगी। परंतु यदि हम बर्फ तथा जल के अणुओं को देख पाएं तो हम देखेंगे कि उनमें काफी हलचल है—जल के कुछ अणु बर्फ में बदल जाते है जब कि बर्फ के कुछ अणु पिघल कर जल बनाते हैं। यह प्रक्रिया निरंतर चलती रहती है। परंतु बर्फ और जल की मात्राएं स्थिर रहती हैं, अत: इसका अर्थ यह हुआ कि बर्फ के अणुओं की जल में परिवर्तन की गति तथा जल के अणुओं की बर्फ मे परिवर्तन की गति समान है। यदि हम मुक्त-ऊर्जा (Free Energy) परिवर्तन की बात करे जिसका अध्ययन तुम एकक 8 में कर चुके हो तो हो हम कहेंगे कि 273 K तथा सामान्य वायुमंडलीय दाब पर $\Delta G = O$। हम यह भी देख चुके हैं कि अन्य तापो पर,

बर्फ ⇌ जल

या $H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l)$


273 K से उच्च ताप पर, $\Delta G < O$

तथा 273K से निम्न ताप पर, $\Delta G > O$

इससे यह स्पष्ट है कि बर्फ तथा जल केवल निश्चित ताप पर ही साम्यावस्था मे हैं। **1 वायुमंडलीय दाब पर जिस ताप पर किसी शुद्ध पदार्थ की ठोस तथा द्रव प्रावस्थाएं साम्यावस्था में रहती हैं, वह**

ताप उस पदार्थ का सामान्य गलनांक (Melting point) अथवा हिमाक (Freezing point) कहलाता है। इस स्थिति में साम्यावस्था, गतिशील साम्यावस्था (Dynamic Equilibrium) कहलाती है।

उपरोक्त विवरण से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि किसी निकाय के गतिशील साम्यावस्था में होने की दशा में,

(i) मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन, $\Delta G = O$।
(ii) एक ही समय दो विपरीत दिशाओं में परिवर्तन होते है।
(iii) ये दो परिवर्तन समान गति से होते हैं जिसके फलस्वरूप साम्य की दोनो ओर द्रव्यमान परिवर्तित नहीं होता।

9.1.2 द्रव-गैस साम्यावस्था (Liquid - Gas Equilibrium)

यह देखा जाता है कि किसी दिन दिल्ली (अथवा जयपुर या हैदराबाद) तथा बम्बई (या मद्रास या कलकत्ता) का ताप समान होता है परंतु फिर भी उस दिन बम्बई (या मद्रास या कलकत्ता) मे विशेष रूप से गर्मी मे अधिक पसीना आता है। अतः हम कह सकते हैं कि समुद्री किनारे या बडे जल-भंडार के निकट स्थित शहरों मे आर्द्रता (Humidity) अधिक होती है। इसका क्या कारण है ? निम्न प्रयोग इसके कारण को स्पष्ट करने में सहायता करता है।

एक बक्से को जिसमे मरकरी-युक्त यू(U)-नली (मैनोमीटर) लगी हो, शुष्क कर्मक (Drying Agent) अर्थात् सुखाने वाले पदार्थ जैसे कैल्सियम क्लोराइड (या फॉस्फोरस पेन्टाक्साइड) की सहायता से शुष्क करते है तथा उसके पश्चात निजर्लीकारक को हटा देते है (चित्र 9.1)। बक्से को एक ओर टेढा कर उसमें शीघ्रतापूर्वक पानी से भरा वॉच-ग्लास (अथवा पेट्रीडिश) रख देते हैं और तब हम मैनोमीटर को देखने पर पायेंगे कि दांयी भुजा के द्रव की ऊंचाई धीरे-धीरे बढ़ेगी और एक निश्चित उचाई पर पहुंच कर रुक जाती है, अर्थात् बक्से के अंदर दाब पहले बढ़ता है परंतु एक नियत मान पर पहुच कर स्थिर हो जाता है। आप देखेंगे कि वॉच-ग्लास मे पानी की मात्रा कम हो जाती है। इस प्रयोग को वॉच-ग्लास में पानी की भिन्न मात्राएं लेकर करें, परतु प्रत्येक बार बाक्स शुष्क होना चाहिए।

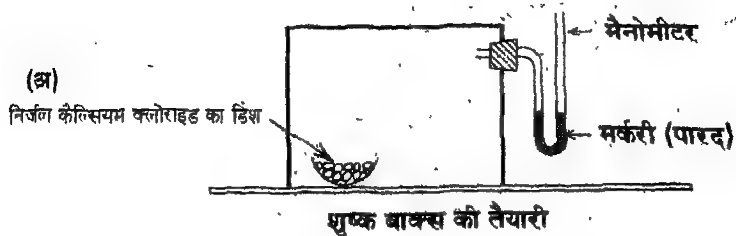
प्रारंभ मे बक्से मे बिल्कुल जल वाष्प नही होती (अथवा बहुत कम मात्रा में होती है), परंतु कुछ समय पश्चात जल के वाष्पीकरण (Vapourisation) के कारण जल अणु बक्से के अन्दर गैसीय-प्रावस्था (Gaseous phase) मे मिलते है जिनके कारण दाब बढ़ जाता है। ताप स्थिर होने के कारण वाष्पीकरण की गति भी निश्चित होती है। परंतु धीरे-धीरे दाब बढने की गति कम होती जाती है और अंततः यह शून्य हो जाती है, अर्थात् साम्यावस्था प्राप्त हो जाती है। इस स्थिति में नेट-वाष्पीकरण शून्य होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि गैसीय प्रावस्था में जैसे-जैसे जल अणुओ की संख्या बढती है वैसे-वैसे गैसीय प्रावस्था से द्रवीय प्रावस्था (Liquid phase) मे जल अणुओ के लौटने की गति भी बढ जाती है तथा साम्यावस्था पहुंचने पर,

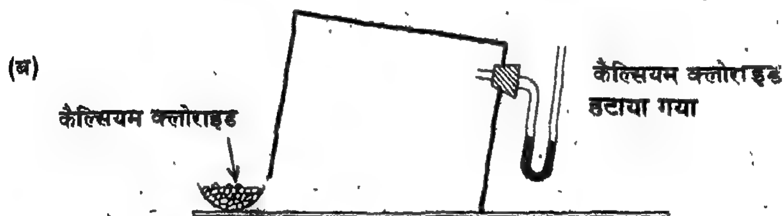
$$\text{वाष्पीकरण (Evaporation) की गति} \rightleftharpoons \text{संघनन (Condensation) की गति}$$

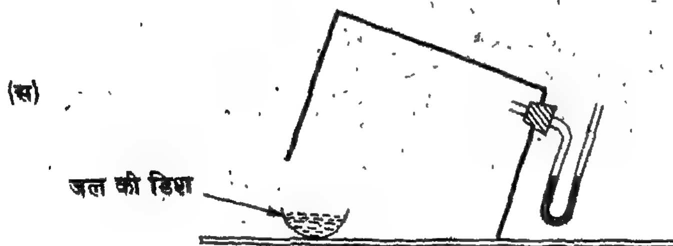
गतिशील साम्यावस्था को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

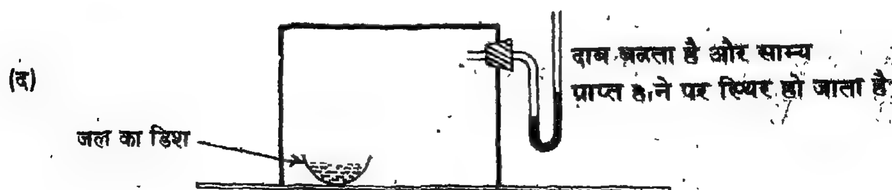


$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$









चित्र 9.1. *जल के वाष्प-दाब के मापन की योजना*

साम्यावस्था पर जल अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब नियत हो जाता है जिसे जल का **साम्य-वाष्प-दाब** (Equilibrium Vapour Pressure) (या केवल जल का वाष्प दाब (Vapour Pressure) कहते हैं)। जल के वाष्प दाब की मात्रा ताप पर निर्भर करती है। ताप बढ़ने पर वाष्प दाब भी बढ़ता है। जब तक वॉच-ग्लास में पानी की पर्याप्त मात्रा होती है, अंतिम साम्य-वाष्प-दाब की मात्रा वॉच-ग्लास में पानी की मात्रा पर निर्भर नहीं करती।

यही प्रयोग किसी कमरे जो अधिक गरम हो, में करने पर, (गर्मी में बंद कमरा खुले हवादार कमरे की अपेक्षा अधिक गरम होता है) साम्य वाष्प दाब अधिक होगा। यही प्रयोग अन्य द्रवों, जैसे मेथिल ऐल्कोहल, एथिल ऐल्कोहल तथा ऐसीटोन के साथ करने पर यह ज्ञात होता है कि समान ताप पर भिन्न द्रवों के साम्य वाष्प दाब भिन्न होते हैं। वह द्रव जिसका अधिक वाष्प दाब होता है, वह अधिक वाष्पशील (Volatile) होता है। क्या किसी द्रव की गंध की तीव्रता उसकी वाष्पशीलता पर निर्भर करती है ? क्या सुगन्ध कारक (Perfumes) वाष्पशील होते हैं ?

हम तीन वॉच-ग्लासों पर 1 cm^3 ऐसीटोन, ऐथिल ऐल्कोहॉल तथा जल पृथक-पृथक रूप से बिना बक्से के वायु में छोड़ देते हैं फिर यही प्रयोग एथिल एल्कोहल तथा एसीटोन का जल, 2-2 से.मी.^{3} लेकर एक अधिक गर्म कमरे में किया जाता है।

हम देखते हैं कि उपरोक्त प्रयोगों में प्रत्येक द्रव अंततः वाष्पीकृत हो जाता है, और पूर्ण वाष्पीकरण के लिए आवश्यक समय द्रव की प्रकृति, उसकी मात्रा तथा ताप पर निर्भर करती है।

वॉच-ग्लास को वायुमंडल में रखने पर वाष्पीकरण की गति तो नियत होती है परंतु इस स्थिति में अणु काफी बड़े स्थान में विसर्जित (Dispersed) हो जाते हैं, अतः गैस से द्रव में संघनन की गति वाष्पीकरण के समान नहीं हो पाती। इस प्रकार का **निकाय** (System) **खुला-निकाय** (Open System) कहलाता है। परंतु बाक्स सदृश निकाय को जिसका वर्णन ऊपर किया गया है, **बंद-निकाय** (Closed System) कहते हैं। खुले-निकाय में साम्यावस्था स्थापित नहीं हो सकती है। उपरोक्त विवरण से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि बंद-निकाय में गैसीय तथा द्रव प्रावस्थाओं के अणुओं के मध्य गतिशील साम्य होता है (यदि द्रव की पर्याप्त मात्रा उपस्थित हो)। उदाहरणतः



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

साम्यावस्था पर गैसीय प्रावस्था में अणु स्थिर वाष्प दाब उत्पन्न करते हैं। साम्य वाष्प दाब साम्यावस्था स्थापित होने के पश्चात् उपस्थित द्रव की मात्रा पर निर्भर नहीं करता, अपितु द्रव की प्रकृति (अर्थात् इसकी वाष्पशीलता) तथा ताप पर निर्भर करता है। यह गैसीय-प्रावस्था के लिये पात्र के आयतन पर भी निर्भर नहीं होता है।

हमारा वायुमंडल एक खुला-निकाय है। वायु में जल वाष्प की मात्रा उस क्षेत्र में जल की मात्रा, वायु की गति, ताप आदि पर निर्भर करती है। समुद्र तथा झील के किनारे वायु की गति तेज न होने पर एक निश्चित ताप पर हवा में जल वाष्प की मात्रा काफी अधिक होगी। जैसा कि कलकत्ता, मद्रास अथवा बंबई में होता है। परंतु समुद्र से दूर के स्थानों, जैसे राजस्थान (रेगिस्तान), दिल्ली या हैदराबाद में जल वाष्प की मात्रा अपेक्षाकृत कम होगी।

उदाहरण 9.1

द्रव	293 K पर साम्य वाष्प दाब (kPa)
जल	2.34
ऐसीटोन	12.36
एथेनॉल	5.85

उपरोक्त द्रवों में से किस द्रव का उच्चतम तथा किस द्रव का निम्नतम क्वथनांक होगा ? किसी बंद पात्र में 293K पर साम्यावस्था स्थापित करने के लिए कौन सा द्रव सबसे कम वाष्पीकृत होगा ?

(याद रहे कि 1 वायुमंडल = 101.3 kPa)

हल

हम जानते हैं कि ताप बढ़ने पर द्रवों का वाष्प दाब भी बढ़ता है और क्वथनांक पर वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के तुल्य हो जाता है। कम वाष्प दाब वाले द्रव का वाष्प दाब उच्चतम ताप पर वायुमंडलीय दाब के तुल्य होगा। अत: निम्नतम वाष्प दाब वाले द्रव का क्वथनांक उच्चतम होगा और उच्चतम वाष्प दाब के द्रव का क्वथनांक निम्नतम होगा। जल, ऐसीटोन तथा एथेनॉल में ऐसीटोन का क्वथनांक निम्नतम तथा जल का क्वथनांक उच्चतम होता है।

बंद पात्र में 293K पर साम्यावस्था स्थापित करने के लिए जल का वाष्पीकरण न्यूनतम होगा।

9.1.3 ठोस के द्रव में अथवा गैस के द्रव में घुलने पर साम्यावस्था (Equilibrium involving Dissolution of Solids in Liquid or Gases in Liquid)

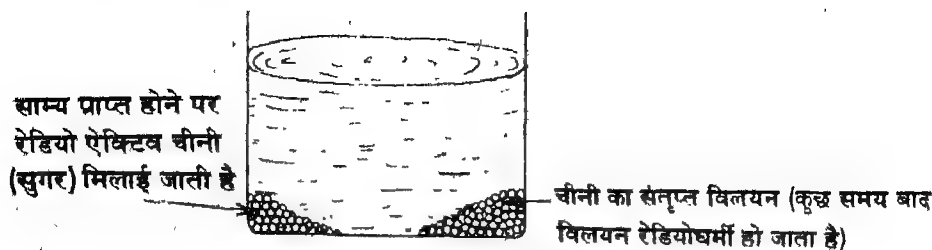
द्रव में ठोस का घुलना : यह सभी जानते हैं कि जल की निश्चित मात्रा में नमक अथवा शर्करा की असीमित मात्रा नहीं घोली जा सकती है। यदि ताप बढ़ा कर जल में अधिक शर्करा घोल भी ली जाए तो विलयन के ठंडा होने पर शर्करा के क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं। ऐसे विलयन को जिसमें और अधिक विलेय न घोला जा सके संतृप्त विलयन कहते हैं। संतृप्त विलयन में विलेय की सांद्रता ताप पर निर्भर करती है। संतृप्त विलयन में अविलेय तथा विलेय ठोस के अणुओं के मध्य गतिशील साम्य रहता है :


शर्करा (विलयन में) ⇌ शर्करा (ठोस)

तथा साम्यावस्था पर,

शर्करा के घुलने (Dissolution) की गति = शर्करा के अवक्षेपित (Precipitation) होने की गति

साम्यावस्था पर दोनों दरो की समानता तथा साम्य के गति की प्रकृति को रेडियो धर्मी (Radioactive) शर्करा के उपयोग द्वारा दर्शाया जा सकता है (चित्र 9.2)। यदि हम साधारण शर्करा के संतृप्त विलयन में रेडियोधर्मी शर्करा की कुछ मात्रा मिलायें तो कुछ समय पश्चात पायेंगे कि विलेय तथा अविलेय दोनों ही शर्करा के नमूनों में रेडियोधर्मिता विद्यमान है।



चित्र 9.2 *रासायनिक साम्य की गतिक प्रकृति का प्रदर्शन*

द्रवों में गैसें (Gases in Liquids) : हम जानते हैं कि सोडा वाटर की बोतल खोलने पर विलेय कार्बन डाइऑक्साइड तेजी से बाहर निकलती है। यह स्थिति भी साम्य का उदाहरण है। निश्चित दाब पर गैस के विलेय तथा अविलेय अणुओं के मध्य साम्य रहती है। जैसे,



$$CO_2\ (\text{गैस}) \rightleftharpoons CO_2\ (\text{विलयन में})$$

इस संबंध मे विलियम हेनरी ने एक नियम प्रतिपादित किया जो हेनरी का नियम कहलाता है। किसी निश्चित ताप पर विलायक की निश्चित मात्रा में विलेय गैस की मात्रा विलयन के ऊपर गैस के दाब के समानुपाती होती है। ताप बढ़ने पर यह मात्रा घट जाती है। सोडावाटर बोतल को बंद करते समय बोतल के अंदर गैस का दाब वायुमंडलीय दाब से कही अधिक होता है, यही कारण है कि इस स्थिति मे विलयन में गैस की काफी मात्रा घुली रहती है। परंतु बोतल खोलते ही दाब कम अर्थात वायुमडलीय दाब के तुल्य हो जाता है, अत: साम्यावस्था स्थापित करने के लिए गैस की काफी मात्रा में बाहर निकलना स्वाभाविक है। सोडावाटर बोतल को कुछ देर खुला छोडने पर इसमें से गैस निकलनी बंद हो जाती है।

उदाहरण 9.2

यदि 288 K पर 100 cm^3 जल में 0.200 ग्राम आयोडीन डालने पर साम्य स्थापित होने के लिए कितनी आयोडीन की मात्रा विलयन में घुल जाएगी और कितनी अविलेय रहेगी ? 100 cm^3 जल में 0.200 g आयोडीन की साम्य स्थापित होने पर इसमें 150 cm^3 जल और मिलाया जाता है। इस स्थिति में कितनी आयोडीन घुल जाएगी और कितनी अविलेय रहेगी तथा आयोडीन विलयन की सांद्रता क्या होगी ?

$$[I_2(aq)]_{\text{साम्य}} = 288\ K\ \text{पर}\ 0.0011\ mol^{-1}$$

हल

आयोडीन, I_2 का आण्विक द्रव्यमान = 254

साम्य पर 1 लीटर ($1000\ cm^3$) जल में विलेय आयोडीन की मात्रा

$= 0.0011 \times 254 = 0.2794\ g$

$= 0.28\ g$

अत: $100\ cm^3$ में विलेय आयोडीन की मात्रा $= 0.028\ g$

$100\ cm^3$ में अविलेय आयोडीन की मात्रा $= (0.200 - 0.028)\ g$

$= 0.172\ g$

$0.200\ g\ I_2$ तथा $100\ cm^3$ जल में साम्य स्थापित होने के पश्चात् $150\ cm^3$ जल मिलाने पर I_2 की और मात्रा घुलेगी।

अत: $250\ cm^3$ जल में विलेय आयोडीन की मात्रा $= \dfrac{0.28 \times 250}{1000}$

$= 0.070\ g\ I_2$

अविलेय आयोडीन $= 0.200\ g - 0.07\ g = 0.130\ g$

9.1.4 भौतिक प्रक्रियाओं की साम्यावस्था के सामान्य गुण

हम देख चुके हैं कि

(i) द्रव $\rightleftharpoons$ गैस साम्य में नियत ताप पर द्रव के ऊपर गैस का दाब स्थिर रहता है।

(ii) ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव साम्य केवल एक ताप पर ही संभव है जो ठोस का गलनांक है। इस ताप पर दोनों प्रावस्थाएं उपस्थित होंगी तथा ऊष्मा का आदान-प्रदान न होने की दशा मे दोनों प्रावस्थाओं के द्रव्यमान अपरिवर्तित रहेंगे।

(iii) निश्चित ताप पर विभिन्न ठोसों की द्रव में विलेयता निश्चित होती है।

(iv) द्रव में गैस की विलेयता के सन्दर्भ में गैस की द्रव में सांद्रता द्रव के ऊपर गैस के दाब अर्थात द्रव के ऊपर गैस की सांद्रता के समानुपाती होती है।

उपर्युक्त चार तथ्यों को निम्न तालिका में दर्शाया जाता है।

प्रक्रिया	*उपरोक्त तथ्य को प्रदर्शित करने वाला व्यंजक; निश्चित दशाओ मे व्यंजक का नाम नियत होता है।*
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$	नियत ताप पर PH_2O
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$	नियत दाब पर गलनांक
शर्करा (ठोस) $\rightleftharpoons$ शर्करा (विलयन)	नियत ताप पर [शर्करा (विलयन)]
$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$	नियत ताप पर $\dfrac{[CO_2(aq)]}{[CO_2(g)]}$

भौतिक परिवर्तनों के उपरोक्त विवरण के आधार पर हम इस निष्कर्ष पर पहुंचते है कि साम्य पर निकाय की निम्न विशेषताएं होती हैं —

(i) निकाय बंद होना चाहिए अर्थात् परिवेश के साथ पदार्थ का आदान-प्रदान नहीं होना चाहिए।

(ii) इस स्थिति में गतिशील (Dynamic) परंतु स्थिर अवस्था (Stable Condition) रहती है। दो विपरीत प्रक्रियाएं समान गति से होती हैं।

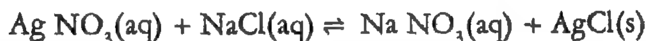
(iii) पदार्थ की सांद्रता स्थिर रहती है, अत: निकाय के मापने योग्य गुण भी स्थिर रहते हैं।

(iv) साम्य स्थापित होने पर क्रियाशील पदार्थों की सांद्रता के मध्य संबंध को एक व्यंजक द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है जिसका मान निश्चित ताप पर नियत होता है।

(v) कुछ भौतिक-प्रक्रियाओं के सांद्रता-संबंधित व्यंजक उपरोक्त तालिका में दिये गये हैं। सांद्रता-संबंधित व्यंजक का मान इस बात को प्रदर्शित करता है कि साम्यावस्था स्थापित होने के पूर्व अभिक्रिया किस सीमा (Extent) तक सम्पन्न होती है।

9.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्य (Equilibrium involving Chemical Systems)

हम पढ़ चुके है कि अनेक भौतिक प्रक्रियाओं मे कुछ समय पश्चात् साम्य स्थापित हो जाता है। इसी प्रकार अनेक रासायनिक अभिक्रियाएं भी पूर्ण नहीं हो पातीं। वास्तव में कोई भी रासायनिक अभिक्रिया पूर्णत: सम्पन्न नहीं हो पाती। जब हम कहते हैं कि कोई रासायनिक अभिक्रिया पूर्ण हो गई तो इसका अर्थ यह है कि अभिक्रिया के पश्चात् अभिकारकों (समीकरण के बाईं ओर) की सांद्रता उत्पादों (समीकरण के दायीं ओर) की सांद्रता की तुलना में नगण्य होता है; जैसे



$$Ag\,NO_3(aq) + NaCl(aq) \rightleftharpoons Na\,NO_3(aq) + AgCl(s)$$

उपरोक्त स्थिति को दर्शाने के लिये कि साम्य पर अभिक्रिया काफी अंश तक दाईं ओर बढ़ जाती है, हम बाईं ओर की अभिक्रिया को एक अति लघु तीर द्वारा दिखाते हैं। परंतु हम इस एकक में इस प्रकार का विभेद नहीं करेंगे तथा साम्यावस्था प्रदर्शित करने के लिए केवल $\rightleftharpoons$ चिन्ह का प्रयोग करेंगे। यह चिन्ह साम्यावस्था पर अभिकारकों व उत्पादों की आपेक्षिक सांद्रताएँ प्रदर्शित नहीं करता है।

रासायनिक प्रक्रिया में साम्य को समझने के लिये हम निम्न उदाहरण लेते हैं :



$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons FeSCN^{2+}(aq)$$

(पीला) (रंगहीन) (गाढ़ा लाल)

उपरोक्त प्रयोग के लिए हम निम्न विलयन बनाते हैं :

(अ) 0.002 $mol\ L^{-1}$ पोटैशियम थायोसाइआनेट का 200 cm^3 विलयन

(ब) 0.20 $mol\ L^{-1}$ आयरन (III) नाइट्रेट का 200 cm^3 विलयन

विलयन (अ) रंगहीन तथा विलयन (ब) हल्का पीला है। दोनों ही विलयन आयन युक्त हैं, विलयन (अ) में K^+ तथा SCN^- और विलयन (ब) में Fe^{3+} तथा NO_3^- हैं।

(स) विलयन (ब) के 10 cm^3 में विलयन (अ) की एक बूंद मिलाते हैं। विलयन रक्तिम भूरा (Reddish Brown) हो जाता है, इसका कारण $Fe\ SCN^{2+}$ स्पीशीज का बनना है जो गाढ़ा लाल होता है। FeSCN की सांद्रता का मात्रात्मक आकलन रंग की तीव्रता माप कर किया जा सकता है।

(द) 100 cm^3 के बीकर में 25 cm^3 विलयन (अ) तथा 25 cm^3 आसुत जल मिलाकर 0.001 mol L^{-1} पोटैशियम थासोसाइआनेट का 50 cm^3 विलयन बनाते हैं। अब बीकर में 5-6 बूंद 0.20 mol L^{-1} आयरन (III) नाइट्रेट विलयन मिलाकर विलोडित कर लेते हैं और इस प्रकार निर्मित रंगीन विलयन की 0.5 cm^3 मात्रा 4 पेट्रीडिशों जो सफेद कागज पर रखे गये हैं, में डालते हैं। पहली डिश को तुलना हेतु मानक डिश के रूप रखते हैं। डिश 2 मे पोटेशियम थायोसाइनेट के 2-3 क्रिस्टल डाल कर उनके पास रंग के तीव्र होने की प्रक्रिया का निरीक्षण करते हैं और उसकी तुलना प्रथम डिश से करते है। ड़िश 3 में आयरन (III) नाइट्रेट विलयन (विलयन ब) की 3 बूंद डाल कर डिश 1 की तुलना में रंग के तीव्र होने की प्रक्रिया का निरीक्षण करते हैं।

डिश 2 तथा 3 में SCN^- या Fe^{3+} मिलाने पर रंग का तीव्र होना यह प्रगट करता है कि डिश 1 में सभी Fe^{3+} या SCN^- आयन $FeSCN^{2+}$ में परिवर्तित नहीं हुए हैं, अपितु उनमें साम्य स्थापित था। यदि अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है तो केवल $FeSCN^{2+}$ उपस्थित होता और Fe^{3+} या SCN^- मिलाने पर कोई प्रभाव नहीं होता है। इस प्रयोग से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि,

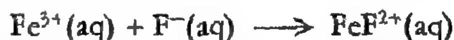
(1) निम्न रासायनिक साम्य स्थित है :



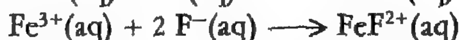
$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons FeSCN^{2+}(aq)$$

(2) Fe^{3+} या SCN^- मिलाने पर विलयन में $FeSCN^{2+}$ की सांद्रता बढ़ जाती है।

अभी तक हमने Fe^{3+} या SCN^- की सांद्रता बढ़ने का प्रभाव देखा। क्या इसमें से एक अथवा दोनो की सांद्रता घटाना भी संभव है ? Fe^{3+} की सांद्रता घटाने की एक विधि यह हो सकती है कि इसको किसी अन्य अभिक्रिया द्वारा ऐसे रूप में बदल दिया जाए कि यह SCN^- से अभिक्रिया न करे। यह विलयन में F^- आयन मिलाकर किया जा सकता है जबकि Fe^{3+}, F^- आयन से अभिक्रिया कर कई रंगहीन जटिल आयन (Cemplex Ion) बनाता है :



$$Fe^{3+}(aq) + F^-(aq) \longrightarrow FeF^{2+}(aq)$$



$$Fe^{3+}(aq) + 2\,F^-(aq) \longrightarrow FeF^{2+}(aq)$$

अब हम डिश 4 में माचिस की तिल्ली पर लगे मसाले के बराबर सोडियम फ्लोराइड मिलाकर हिलाते हैं। आप देखेगे कि ऐसा करने पर डिश 4 के रंग की तीव्रता डिश 1 की अपेक्षा कम हो जाती है। Fe^{3+} की सांद्रता कम हो जाने के कारण $FeSCN^{2+}$ की सांद्रता भी कम हो जाती है क्योंकि साम्य बाईं ओर खिसक जाता है। अब कुछ अन्य डिशों में 5 सेमी^{3} विलयन (द) लेते हैं तथा उनमें क्रमशः $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, NH_4CNS तथा NaCNS अलग-अलग मिलाएं। आप देखेंगे कि वास्तव में हम

$Fe^{3+}(aq)$ तथा $SCN^-(aq)$ आयनों के मध्य साम्य का ही अध्ययन कर रहे हैं तथा इसके लिए किसी भी SCN^- के लवण को Fe (III) युक्त लवण के साथ मिलाया जा सकता है।
इसके अतिरिक्त हमें यह भी ज्ञात होता है कि

(3) ऐसे विलयन में जिसमें साम्य स्थापित हो चुका है Fe^{3+} की सांद्रता कम करने पर $FeSCN^{2+}$ की सांद्रता भी कम हो जाती है।

विलयन में इस प्रकार की अभिक्रियाओं की गति पर्याप्त रूप से तेज होती है तथा अभिक्रियाओं के फलस्वरूप होने वाले परिवर्तन को आसानी से देख सकते हैं। परंतु वास्तव में साम्य स्थापित होने में कुछ निश्चित समय लगता है और आधुनिक सुग्राही उपकरणों (Sophisticated Instruments) की सहायता से यह समय ज्ञात किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त चिन्हित रेडियोधर्मी अभिकर्मक के उपयोग द्वारा यह सिद्ध किया जा सकता है कि **साम्य गतिशील** है, अर्थात् साम्यावस्था पर **अग्र अभिक्रिया की गति = पश्च अभिक्रिया की गति** तथा **दोनों दिशाओं में** परिवर्तन **निरन्तर होते रहते हैं**।

हम जानते हैं कि भौतिक परिवर्तनों के साम्य के लिये सांद्रता से संबंधित एक व्यंजक प्राप्त किया जा सकता है जो एक निश्चित ताप पर स्थिर रहता है। अब प्रश्न उठता है कि क्या इसी प्रकार का व्यंजक रासायनिक साम्य के लिए भी प्राप्त किया जा सकता है? यदि हम उपरोक्त प्रयोग में सभी पेट्रीडिशों में Fe^{3+}, SCN^- तथा $Fe\ SCN^{2+}$ की सांद्रता निश्चित कर सकें तो हम पाएंगे कि साम्य स्थापित होने पर निम्न सांद्रता अनुपात मिलता है;

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[SCN^-]\,[Fe^{3+}]}$$

इसका मान निश्चित ताप पर स्थिर रहता है तथा यह मान प्रारंभिक सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करता। यहां पर वर्ग कोष्ठक, [ ] सांद्रता प्रदर्शित करते हैं। उपरोक्त परिणाम निम्न प्रकार से समझाए जा सकते हैं:

जब हम डिश 2 में पोटैशियम थायोसाइआनेट के कुछ क्रिस्टल मिलाते हैं तो SCN^- की सांद्रता बढ़ती है। इसके फलस्वरूप पुन: समायोजन होता है और $[FeSCN^{2+}]$ का मान बढ़ता है (जिसके कारण लाल रंग की तीव्रता बढ़ती है) परंतु Fe^{3+} और $[SCN^-]$ का नया मान कम होता है। ये परिवर्तन इस प्रकार होते हैं कि

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[SCN^-]\,[Fe^{3+}]}$$

का मान पुन: डिश 1 के मान के तुल्य अर्थात् स्थिर हो जाता है। इसी प्रकार डिश 3 में Fe^{3+} मिलाने पर $[Fe\ SCN^{2+}]$ का मान बढ़ता है। डिश 4 में जब हम जटिल आयन $Fe\ F^{2+}$ तथा $Fe\ F_2^+$ बनाकर $[Fe^{3+}]$ कम हो जाए (जिसके कारण लाल रंग की तीव्रता घट जाती है) तथा इसके साथ ही $[SCN^-]$ की सांद्रता बढ़ जाती है, अत: इन परिवर्तनों के कारण पुन: साम्य स्थापित होने पर अनुपात



$$\frac{[Fe\,SCN^{2+}]}{[SCN^-]\,[Fe^{3+}]}$$

डिश 1 में उसी नियतांक के मान के तुल्य हो जाता है।

हम इस प्रयोग के आधार पर अपने निष्कर्ष को प्रतिपादित कर सकते है और इनको (इसी प्रकार के कई अन्य प्रयोग भी वर्षों तक किये गये हैं)। "**साम्य का नियम**" (Law of Equilibrium) कहते हैं।

9.2.1 साम्य का नियम (The Law of Equilibrium)

प्रयोगों के आधार पर यह निष्कर्ष प्राप्त किया गया कि निश्चित ताप पर किसी रासायनिक अभिक्रिया



$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons xX + yY$$

का साम्य पर निम्न अनुपात

$$\frac{[X]^x\,[Y]^y}{[A]^a\,[B]^b}$$

का मान स्थिर रहता है,

अर्थात् $$\frac{[X]^x\,[Y]^y}{[A]^a\,[B]^b} = K$$

जहां K **साम्य स्थिरांक** कहलाता है।

सान्द्रता अनुपात $$\frac{[X]^x\,[Y]^y}{[A]^a\,[B]^b}$$

को Q सांद्रता गुणांक (Concentration quotient) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, अर्थात् साम्य पर Q = K जैसा कि ऊपर जिक्र किया गया है, कि साम्य गतिशील (Dynamic) होता है, अतः रेडियोधर्मी अभिकारक (Radioactive Labelled Reactants) के प्रयोग से, हम निष्कर्ष पाते है कि साम्य स्थापित होने पर

अग्र अभिक्रिया की गति = पश्च् अभिक्रिया की गति

यदि हम डिश 2 से 4 की भांति सांद्रता परिवर्तित करते हैं तो वास्तव में सांद्रता अनुपात Q परिवर्तित होता है। परंतु इस अवस्था में शीघ्र ही सांद्रताएं इस प्रकार बदलती हैं कि Q का मान पुन: स्थिर अर्थात् K के तुल्य हो जाए तब साम्य स्थापित हो जाता है। **उपरोक्त साम्य का नियम सर्वप्रथम गुलबर्ग (Gulberg) तथा वैग (Wagge) द्वारा 1863 में प्रतिपादित किया गया था।**

उदाहरण 9.3

अब हम निम्न अभिक्रियाओं पर विचार करेंगे और इनके लिए सांद्रता भागफल प्राप्त करेंगे:

(अ) $CrO_4^{2+}(aq) + Pb^{2+}(aq) \rightleftharpoons PbCrO_4(s)$
(ब) $Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons Fe\,SCN^{2+}(aq)$
(स) $HCl(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq)$
(द) $Ca\,CO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
(र) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH^+{}_4(aq) + OH^-(aq)$
(फ) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$

हल

हम उपरोक्त उदाहरणों का अध्ययन कर उनके लिए सांद्रता भागफल प्राप्त करनें के लिये विभिन्न पहलुओं पर विस्तृत रूप से विचार करेंगे।

प्रक्रम 9.3 (अ) तथा 9.3 (ब) विषमांगी (Heterogeneous) हैं और उनके साम्य भी विषमांगी साम्य (Heterogeneous Equilibrium) हैं क्योंकि इनमें साम्य दो भिन्न प्रावस्थाओं ठोस तथा द्रव (अ) या ठोस और गैसें (ब) के मध्य हैं।

हम जानते हैं कि भागफल अनुपात और साम्य स्थिरांक रासायनिक साम्य की समीकरण पर निर्भर करते है:

$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$ के लिए,

$$Q_1 \rightleftharpoons \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

इसी प्रकार $c\,C + d\,D \rightleftharpoons a\,A + b\,B$ के लिए,

$$Q_2 = \frac{[A]^a\,[B]^b}{[C]^c\,[D]^d}$$

अतः $$Q_1 = \frac{1}{Q_2}$$

लघु (a) के लिए $Q = \frac{[Pb\,CrO_4(s)]}{[CrO_4^{2-}][Pb^{2+}]}$

परिपाटी के अनुसार सभी ठोसों के लिए, [ठोस] = 1

अतः $[Pb\,CrO_4(s)] = 1$

अतः पद्धति के अनुसार, $Q = \frac{1}{[CrO_4^{2-}]\,[Pb^{+2}]}$

(ब) के लिए $Q = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}$

(स) के लिए $Q = \frac{[H^+]\,[Cl^-]}{[H\,Cl]}$

(द) के लिए $Q = \frac{[CaO(s)]\,[CO_2(g)]}{[CaCO_3\,(s)]}$

और पद्धति के अनुसार $Q = [CO_2(g)]$

ऐसी अभिक्रिया के लिए जिसमें गैस भाग ले रही हो, सांद्रता अनुपात में हम गैसीय अभिकारक की सांद्रता के स्थान पर उसके आंशिक दाब को लिख सकते हैं क्योंकि निश्चित ताप पर गैसीय पदार्थ का आंशिक दाब उसकी सांद्रता के समानुपाती होता है,

$$Qp = (P_{CO_2})$$

तथा साम्यावस्था पर, $K = p_{CO_2}$ इसका अर्थ यह हुआ कि साम्या पर (बंद पात्र में) CO_2 का आंशिक दाब ठोस $CaCo_3$ के ऊपर निश्चित ताप पर स्थिर रहता है :

(फ) के लिए, हम लिखेंगे $Q = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$

वास्तव मे आंशिक दाब के आधार पर Qp सांद्रता के आधार पर प्राप्त Qc के तुल्य नहीं होता, क्योंकि आदर्श गैस के लिए $c = p/RT$

अतः Qp (दाब के पदों में) = Qc (सांद्रता के पदो में)

जबकि n = (Q के अंश में घातांकों का योग) – (Q के हर मे घातांकों का योग)

(इ) के लिए $Q = \frac{[NH_4^+(aq)]\,[OH^-(aq)]}{[NH_3\,(aq)]\,[H_2O\,(l)]}$

$$= \frac{[NH_4^+]\,[OH^-(aq)]}{[NH_3]\,[H_2O]}$$ (साधारणतः इसी रूप में लिखा जाता है)

फिर पद्धति के अनुसार; H_2O विलायक होने के कारण आधिक्य में रहता है जिसके कारण अभिक्रिया में इसकी सांद्रता में विशेष परिवर्तन नही होता है। अतः परिपाटी के अनुसार, विलायक की सांद्रता नियत मानी जाती है, और हम लिखते हैं :

अत : $Q^{l} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$

व्यवहारिक रूप में Q पर प्राइम की उपेक्षा की जाती है, अतः

$$Q = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$ (अर्थात, हम $H_2O(l) = 1$ पद्धति के अनुसार रखते हैं)

द्रव के आंशिक दाब का वर्णन पहले किया जा चुका है, उसका उपयोग करते हुए,



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

$$Q = \frac{[H_2O(g)]}{[H_2O(l)]}$$

$[H_2O(g)]$, $p\,H_2O(g)$ समानुपाती है और परिपाटी के अनुसार $[H_2O(l)] = 1$

अतः साम्य पर नया स्थिरांक, $K = p_{H_2O(g)}$

$p_{H_2O(g)}$ केवल ताप पर निर्भर करता है तथा यह उपस्थित जल की मात्रा पर निर्भर नहीं करता।

9.2.2 साम्य स्थिरांक का मान (The Magnituide of Equilibrium Constant)

साम्य स्थिरांक, K का मान यह प्रदर्शित करता है कि कोई अभिक्रिया कितने अंश तक हो सकती है। क्योंकि,



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$ के लिए,

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

जहां उपर्युक्त व्यंजक में सांद्रताएं साम्य-सांद्रताएं हैं। **अतः स्पष्ट है कि K का मान अधिक होने का अर्थ दांई ओर के पदार्थों की सांद्रता का बांई ओर के पदार्थों की सांद्रता की अपेक्षा अधिक होना है।**

उदाहरणतः निम्न निकाय,



$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons Fe\,SCN^{2+}(aq)$$

$$K = \frac{[Fe\,SCN^{2+}]}{[SCN^-]\,[Fe^{3+}]}$$

$$= 298\ K \text{ पर } 138$$

यहां पर आश्चर्यजनक प्रश्न उठता है कि K की इकाई प्रर्युक्त क्यों नहीं की है ? वास्तव में यदि सांद्रता का ही उपयोग करें तो K की इकाई होनी चाहिए। परंतु हम सांद्रता का उपयोग न कर अविम - (Dimensionless) मात्रा, सक्रियता (Activity) का प्रयोग करते हैं, अतः K इकाई रहित है। आप अगली कक्षाओं में पढ़ेंगे कि K की इकाई क्यों नहीं होती है।

यदि साम्य पर $[Fe\,SCN^{2+}] = 0.01$ mol L^{-1} तथा हम Fe^{3+} तथा SCN^- की समान सांद्रताओं से प्रारंभ करें तो साम्य पर हम पाएंगे,

$$[Fe^{3+}] = [SCN^-] = 0.0085 \text{ mol } L^{-1}$$

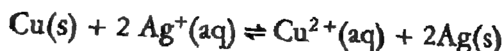
अतः वास्तव में अभिक्रिया लगभग पूर्ण हो गई।



विपरीत अभिक्रिया $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$

का 298 K पर साम्य स्थिरांक (1/138) है। इसका न्यून मान यह प्रदर्शित करता है कि अभिक्रिया दांयी ओर नगण्य अंश तक ही बढ़ती है।

अब हम एक अन्य उदाहरण लें,



$$Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$K = \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Ag^{+}(aq)]} = 2.0 \times 10^{15}, \text{ 298 K पर}$$

तथा अभिक्रिया, $Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$

$$K = \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]} = 2.0 \times 10^{-19}, \text{ 298 K पर}$$

यदि हम उपरोक्त दो अभिक्रियाओं के K के मानों की तुलना करें तो यह स्पष्ट हो जाता है कि आयन युक्त विलयन में तांबे (Cu) की छड़ डुबोने पर Ag अवक्षेपित हो जाता है, परंतु विलयन में ताबें की छड़ डुबोने पर Zn अवक्षेपित नहीं होता, बल्कि इस अभिक्रिया की विपरीत अभिक्रिया होती है, अर्थात् Cu^{2+} आयन विलयन में जिंक (Zn) की छड़ डालने पर, तांबा (Cu) अवक्षेपित हो जाता है।

उदाहरण 9.4

अभिक्रिया $Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ का 298K पर $K = 2.0 \times 10^{15}$ हो तो निम्न तालिका में रिक्त स्थान पूर्ण करें।

विलयन (Solution)	$[Cu^{2+}(aq)]$ mol L^{-1}	$[Ag^{+}(aq)]$ mol L^{-1}	$\frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Ag^{+}(aq)]^2}$
1.	(अ)	1.0×10^{-9}	2.0×10^{15}
2.	2.0×10^{-7}	1.0×10^{-11}	(ब)
3.	2.0×10^{-2}	(स)	2.0×10^{15}

हल

अभिक्रिया $Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$ के लिए

$$K = \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Ag^{+}(aq)]^2}$$

उपरोक्त व्यंजक में $Cu^{2+}(aq)$ तथा $Ag^{+}(aq)$ के सांद्रताओं का मान रखने पर,

$$\text{अ} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$
$$\text{ब} = 2.0 \times 10^{15} \text{ mol } L^{-1}$$

$$\text{तथा स} = 3.16 \times 10^{-8}\ \text{mol}^{-1}$$

उपरोक्त तालिका से निष्कर्ष प्राप्त होता है कि एक निश्चित ताप पर अभिकारकों की विभिन्न सांद्रताएं लेने पर भी उनमें साम्य स्थापित हो सकता है। अर्थात् सभी साम्यावस्था नियम का पालन करते हैं।



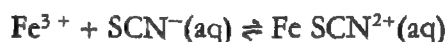
$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

उपरोक्त विवरण से यह स्पष्ट है कि भले ही हम इस अभिक्रिया को A तथा B से प्रारंभ करें अथवा C तथा D से या A, B, C व D के किसी मिश्रण से प्रारंभ करें तो, उनमें साम्य पर साम्यावस्था के नियम का पालन होता है।

Cu^{2+}, तथा Ag के प्रक्रम में हम Ag^{+} युक्त विलयन में कॉपर डुबो सकते हैं, अथवा Cu^{2+} युक्त विलयन में Ag^{+} डुबो सकते हैं, या इन दोनों का कोई भी संचय ले सकते हैं, परंतु यह प्रक्रम कुछ समय पश्चात् साम्यावस्था प्राप्त कर लेता है और साम्यावस्था पर,

$$\frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Ag^{+}(aq)]^2} = 298\text{ K पर } 2.0 \times 10^{15}$$

साम्य स्थिरांक का मान रासायनिक अभिक्रिया का समीकरण लिखने के ढंग पर निर्भर करता है। अतः साम्य स्थिरांक का मान लिखते समय उचित रासायनिक समीकरण भी दर्शाना आवश्यक है। जैसे,



$$Fe^{3+} + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons Fe\,SCN^{2+}(aq)$$

$$K_1 = \frac{[Fe\,SCN^{2+}]}{[SCN^{-}]\,[Fe^{3+}]}$$

$$= 298\text{ K पर } 138$$

हम उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार भी लिख सकते हैं।



$$2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons 2\,Fe\,SCN^{2+}$$

इस दशा में 298 K पर $K_2 = K_1^2$,

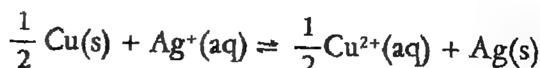
पुनः



$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$K_1 = \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Ag^{+}(aq)]^2} = 298\text{ K पर } 2 \times 10^{15}$$

तब,



$$\frac{1}{2}\,Cu(s) + Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cu^{2+}(aq) + Ag(s)$$

$$K_2 = \frac{[Cu^{2+}(aq)]^{\frac{1}{2}}}{[Ag^{+}(aq)]}$$

$$= K_1^{½} = (2 \times 10^{15})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 298\text{ K पर } 4.5 \times 10^{7}$$

9.3 साम्यावस्था पर अवस्था-परिवर्तन का प्रभाव

साम्यावस्था पर किसी अभिक्रिया में एक या अधिक अभिकारक की सांद्रता परिवर्तित करने पर साम्यावस्था भंग हो जाती है। इस स्थित में पुन: अभिक्रिया तब तक होती है जब तक कि निकाय दुबारा साम्यावस्था प्राप्त न कर ले। हम देखेंगे कि साम्यावस्था स्थापित होने के लिये आवश्यक परिवर्तन की मात्रा तथा दिशा को ज्ञात· किया जा सकता है। इसी प्रकार अचानक ताप परिवर्तित करने पर भी साम्यावस्था भंग हो जाती है तथा पुन: अभिक्रिया एक निश्चित दिशा में तब तक होगी जब तक कि नवीन ताप पर साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। इस परिवर्तन की मात्रा तथा दिशा को ज्ञात करना भी संभव है।

9.3.1 सांद्रता-परिवर्तन

$Fe^{3+}(aq)$, $SCN^{-}(aq)$ तथा $FeSCN^{2+}(aq)$ आयनों से संबंधित प्रयोग (खंड 9.2) मे हमने देखा है कि Fe^{3+} या $SCN^{-}(aq)$ की सांद्रता बढ़ाने पर $FeSCN^{2+}(aq)$ की सांद्रता बढ़ती है ऐसा लाल रंग की तीव्रता बढ़ने से प्रदर्शित होता है। इसी प्रकार सोडियम फ्लोराइड मिला कर Fe^{3+} की सांद्रता कम करने पर $FeSCN^{2+}$ की सांद्रता भी कम हो जाती है, जिसके कारण लाल रंग हल्का पड़ जाता है। ये परिणाम उस नियम के अनुरूप है जो फ्रांसीसी-रसायनज्ञ ली-शेतालिए ने उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रस्तावित किया। यह नियम "ली-शेतालिए का सिद्धांत" (Le-Chatlier's Principle) कहलाता है। इसके अनुसार यदि साम्यावस्था पर स्थापित रासायनिक निकाय में कोई परिवर्तन किया जाए तो अभिक्रिया उस दिशा में होगी जिसके फलस्वरूप वह परिवर्तन प्रभावहीन हो जाए।

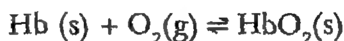
यदि सांद्रता की दृष्टि से ली-शेतालिए के सिद्धान्त पर विचार करें तो इसके अनुसार यदि कोई निकाय साम्यावस्था में हो और किसी अभिकारक की सांद्रता बढ़ाई जाए ताकि साम्य भंग हो जाए तो निकाय में इस प्रकार परिवर्तन होगा कि उस अभिकारक की सांद्रता कम हो जाए।

इसको स्पष्ट करने के लिए हम कुछ उदाहरणों पर विचार करेंगे।

हम जानते हैं कि यदि तेज हवा चले या कपड़ों को हिलाते रहें तो गीले कपड़े जल्दी सूखते हैं। कपड़े में उपस्थित जल तथा वायुमंडलीय नमी के मध्य साम्य स्थापित होने पर यदि तेज हवा चले या कपडा हिलाया जाए तो कपड़े के आसपास की जल वाष्प कम हो जाती है। इस दशा में साम्य स्थापित होने के लिए आवश्यक है कि कपड़े में से जल के अणु निकलकर वायुमंडल में जाए। यही कारण है कि आद्रता ज्यादा होने पर पसीना अधिक आता है। वायुमंडल में अधिक जल-वाष्प होने के कारण शरीर पर से पसीना नहीं उड़ता। ऐसे समय

पंखा चलाने पर वह शरीर के आसपास जल-वाष्प कम कर देता है जिसके फलस्वरूप पसीना वाष्पीकृत होता है और राहत महसूस होती है।

लाल रक्त कणिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबिन (Hb) विभिन्न उत्तकों (Tissues) तक ऑक्सीजन पहुंचाती है तथा निम्न साम्य स्थापित होता है :



$$Hb\,(s) + O_2(g) \rightleftharpoons HbO_2(s)$$

फेफड़ों में रक्त तथा वायु मे उपस्थित ऑक्सीजन के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है, परंतु उत्तकों में ऑक्सीजन का आंशिक दाब कम होता है जिसके कारण ऑक्सीहीमोग्लोबिन कुछ ऑक्सीजन मुक्त करती है ताकि साम्य पुनः स्थापित हो जाए। परंतु जब यह रक्त फेफड़ों में लौटता है, तो पुनः ऑक्सीजन का आंशिक दाब कुछ अधिक होता है जिसके कारण यह ऑक्सीजन अवशोषित करता है और फिर ऑक्सीहीमोग्लोबिन (Oxyhaemoglobin) बनती है।

इसी प्रकार रक्त उत्तकों से कार्बनडाइआक्साइड दूर करता है तथा इस स्थिति में निम्न साम्य होता है :



$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO^-_3(aq)$$

इस प्रक्रिया में उत्तकों में कार्बन डाइक्साइड का आंशिक दाब अधिक होने के कारण वह रक्त में घुल जाती है परंतु जब रक्त फेफडों मे आता है तो वहां कार्बनडाइआक्साइड का आंशिक दाब कम होने के कारण रक्त उसे मुक्त कर देता है।

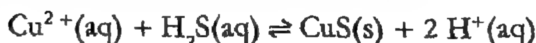
अनेक रसायनों के संश्लेषण में भी इसी सिद्धांत का उपयोग होता है। संश्लेषित उत्पादों को अभिक्रिया के मिश्रण से पृथक करने पर साम्य बार-बार पुनःस्थापित होता रहता है। जिसके कारण रसायन का सतत-संश्लेषण होता रहता है। हैबर विधि द्वारा अमोनिया का संश्लेषण निम्न प्रकार होता है:



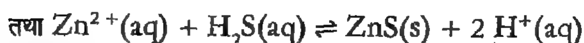
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

इस प्रक्रिया में अमोनिया द्रवीकरण के फलस्वरूप अभिक्रिया मिश्रण से सतत रूप से हटती रहती है और प्रक्रम साम्य स्थापित करने का प्रयत्न करता है जिसके परिणामस्वरूप अमोनिया बनती रहती है।

जब हम किसी विलयन से, जिसमें ऐसे अधिक प्रकार के धात्विक आयन उपस्थित हों, हाइड्रोजन सल्फाइड द्वारा कोई विशिष्ट आयन अवक्षेपित करना चाहते हैं तो जलीय विलयन में अम्ल की उपस्थिति में हाइड्रोजन सल्फाइड प्रवाहित की जाती है। साम्य निम्न प्रकार होता है :

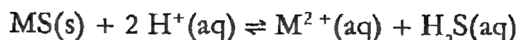


$$Cu^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\,H^+(aq)$$



तथा $Zn^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightleftharpoons ZnS(s) + 2\,H^+(aq)$

अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन आयन सांद्रता बढ़ने के कारण निम्न अभिक्रिया होती है :



$$MS(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + H_2S(aq)$$

जहां M, Cu या Zn है। इस अभिक्रिया के फलस्वरूप धात्विक सल्फाइड घुलता है। साम्य-स्थिरांक भिन्न होने के कारण ZnS तनु अम्लीय विलयन में घुल जाता है जब कि CuS अविलेय रहता है। इससे स्पष्ट है कि इन दोनों आयनों के मिश्रित विलयन में अम्ल की उपस्थिति में हाइड्रोजन सल्फाइड प्रवाहित कर इन्हें पृथक करना संभव है।

गैसीय निकायों में दाब परिवर्तन : ऐसे समांगी अथवा विषमांगी निकायों पर, जिनमें गैसें भाग लेती हैं, दाब का प्रभाव अत्यधिक महत्त्वपूर्ण होता है, क्योंकि आंशिक दाब बढ़ाने पर गैसीय प्रावस्था की सांद्रता बढ़ जाती है। यदि हम निम्न साम्य पर विचार करें :



$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$

$CO_2(g)$ का आंशिक दाब बढ़ाने पर ली शीतेलिये के सिद्धांत के अनुसार उसकी विलेयता बढ़ जाती है (क्योंकि $CO_2(g)$ का आंशिक दाब तभी कम होगा जब कि वह जल में और घुलकर $CO_2(aq)$ में परिवर्तित हो जाए)। इसी प्रकार समांगी निकाय, जैसे हैबर विधि द्वारा अमोनिया संश्लेषण में,



$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

कुल दाब बढ़ाने पर अधिक अमोनिया बनती है। उपरोक्त अभिक्रिया में दांईं ओर अणुओं की संख्या बांईं ओर की संख्या से अधिक है, अत: दाब बढ़ाने पर उसको अणुओं की संख्या कम कर निष्प्रभावी किया जा सकता है। अत: ली शेतालिए के नियमानुसार साम्य दांईं ओर हटेगा ताकि अणुओं की संख्या कम हो जाए। पूरे निकाय का दाब बढ़ाने पर (जैसे संपीडन, Compression द्वारा) सभी अवयवों का दाब समान अनुपात में बढ़ेगा। अत: यह तभी प्रभावी होगा जब कि अभिक्रिया के फलस्वरूप अणुओं की कुल संख्या में परिवर्तन होता हो। नियत ताप पर संपीडन के कारण आयतन में कमी हो जाती है। अत: गैसों के लिए ली शीतेलिए-सिद्धांत संक्षेप में निम्न है :

1. *यदि साम्यावस्था पर किसी निकाय के एक गैसीय अभिकारक का आंशिक दाब बढ़ाया जाए तो साम्य इस प्रकार परिवर्तित होगा ताकि अधिक आंशिक दाब निष्प्रभावी हो जाए....।*
2. *यदि समांगी-निकाय का कुल दाब बढ़ाया जाए तो साम्य इस प्रकार परिवर्तित होगा कि अणुओं की कुल संख्या में कमी हो।*

9.3.2 ताप-परिवर्तन

ताप परिवर्तन होने पर साम्य स्थिरांक भी बदल जाता है। ली शेतालिए के सिद्धांत के अनुसार ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया उस दिशा में बढ़ेगी जिसके फलस्वरूप ऊष्मा की अधिक मात्रा काफी अंश तक निष्प्रभावी हो जाए।

अत: ताप बढ़ाने पर साम्य उस दिशा में खिसकेगा जो ऊष्माशोषी (Endothermic) है। अत: ऊष्माक्षेपी (Exothermic) साम्य के लिये ताप बढ़ाने पर साम्य स्थिरांक घट जायेगा।

अब हम कुछ लवणों, जैसे NH_4Cl, $CaCl_2$, NaCl तथा $NaNO_3$ की जल में विलेयता पर ताप के प्रभाव का विचार करते हैं NH_4Cl तथा $NaNO_3$ जल में घुलने पर ऊष्मा अवशोषित करते हैं, जब कि $CaCl_2$ जल में घुल कर ऊष्मा मुक्त करता है। NaCl के जल में घुलने पर ऊष्मा की बहुत कम मात्रा परिवर्तित होता है।

ली शेतालिए सिद्धांत के आधार पर हम कह सकते हैं कि ताप बढ़ाने पर NH_4Cl व $NaNO_3$ की विलेयता बढ़ती है जब कि NaCl की विलेयता घटती है। परंतु NaCl की विलेयता पर ताप का प्रभाव नगण्य होगा। इसी प्रकार हैबर विधि द्वारा अमोनिया संश्लेषण :



$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)\ \Delta H = -92.4\ kJ$$

में ताप बढाने पर अमोनिया की उत्पत्ति कम हो जाती है, जो ली शेतालिए सिद्धांत के अनुरूप है। परंतु ताप दउबढ़ने पर साम्यावस्था पर अभिक्रिया गति बढ़ जाती है, जिसके बारे में तुम एकक 11 में पढोगे।

9.3.3 उत्प्रेरक का प्रभाव

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए यह ध्यान देने योग्य है कि साम्यावस्या पर नियत ताप व दाब पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन शून्य होता है, अर्थात साम्य पर $(\Delta G)_{T,\,p} = 0$

इसका अर्थ यह हुआ कि साम्य पर बांयी ओर स्थित अभिकारको की कुल मुक्त ऊर्जा दांयी ओर स्थित अभिकारको की कुल मुक्त ऊर्जा के तुल्य है :



$$A + B = C + D$$

अभी तक हमने इस बात पर विचार नहीं किया कि अभिकर्मक, जैसे A तथा B मिलाने पर साम्य कितनी शीघ्र स्थापित होती है। हमने अभी तक यही कहा कि साम्य स्थापित होने पर A व B से C तथा D बनने की गति C व D से A तथा B बनने की गति के तुल्य होती है। इन गतियों के अत्यधिक तीव्र होने की दशा में साम्यावस्था शीघ्र पहुंच जाएगी। दूसरी ओर गति अत्यधिक धीमी होने की दशा में साम्यावस्था स्थापित होने मे अधिक समय लगेगा। एकक 11 में हम अभिक्रियाओं की गति का अध्ययन करेंगे।

$H_2(g)$ तथा $O_2(g)$ मिलाने पर जल तब तक नहीं बनता जब तक कि उत्प्रेरक का उपयोग न किया जाए या मिश्रण को ज्वाला द्वारा गरम न करें और या फिर विद्युत-विसर्जन न करें। हमें मालूम है कि,



$$H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)\ 298\ K \text{ पर}$$

साम्य को नियंत्रित करने वाले केन्द्रीय दशाओं पर ध्यान देना महत्वपूर्ण हैं। 'नियत ताप तथा दाब पर मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन साम्य पर $(\Delta G)_{T,\,p} = O$ होता है' साम्य स्थिरांक 1.2×10^{40} है तथा K का मान काफी अधिक होने के कारण साम्य काफी हद तक दांई ओर रहता है। साधारण परिस्थितियों में $H_2(g)$ तथा $O_2(g)$ मिश्रित करने पर साम्य स्थापित नहीं होता। परंतु उत्प्रेरक जैसे प्लेटिनीमकृत ऐस्बेस्ट्स की उपस्थिति में अभिक्रिया तीव्र गति से होती है। अब प्रश्न उठता है कि क्या उत्प्रेरक साम्य-स्थिरांक के मान

को परिवर्तित कर सकते है। इस प्रश्न का उत्तर निश्चित रूप से नहीं है क्योंकि साम्य केवल बांईं तथा दांयी ओर के अभिकरकों की मुक्त-ऊर्जा के अंतर पर निर्भर करता है तथा यह साम्य स्थापित होने की गति की तीव्रता से अप्रभावित रहता है। उत्प्रेरक का कार्य केवल अभिक्रिया की गति बढ़ाना है, वह भी अग्र व पश्च् दोनों दिशाओं में।

उत्प्रेरकों का जैविक-प्रक्रियाओं तथा उद्योगों में महत्त्वपूर्ण स्थान है। इनका अध्ययन हम इकाई 11 में करेंगे। अमोनिया संश्लेषण की हैबर विधि में उच्च ताप व दाब के अतिरिक्त आयरन उत्प्रेरक का उपयोग भी किया जाता है जिसके फलस्वरूप अमोनिया की प्राप्ति बढ़ जाती है। वास्तव में अमोनिया की उत्पादन में बढ़ोत्तरी का कारण साम्य-स्थिरांक में परिवर्तन नहीं है, अपितु अमोनिया द्रवित होकर अभिक्रिया-मिश्रण से हटती रहती है और उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया साम्य स्थापित करने के लिए शीघ्रतापूर्वक अग्र दिशा में बढ़ती है।

9.4 आयनों के मध्य साम्य

विलयन में, विशेषत: जलीय विलयन में, अनेक महत्त्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएं होती हैं। जल एक अच्छा विलायक है जो आयनिक बंध विच्छेदित कर आयन पृथक करता है। उदाहरणत: सोडियम क्लोराइड को जल में घोलने पर विलयन विद्युत का सुचालक बन जाता है। जल अपने विशिष्ट गुण के करण Na^+ तथा Cl^- आयनों को पृथक कर देता है जो सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में आयनिक बंध बनाते हैं। ये आयन विलयन में विद्युत-आवेश इलेक्ट्रोड (Electrode) तक ले जाते हैं। जल जैसे विलायक जो आवेश पृथक कर देते हैं, ध्रुवीय विलायक (Polar Solvent) कहलाते हैं। वास्तव में जल के इसी गुण के कारण सोडियम क्लोराइड इसमें विलेय हो पाता है। इसके विपरीत कीरोसीन जैसे विलायक में सोडियम क्लोराइड अल्प विलेय होता है। परंतु नैफ्थलीन जो एक सहसंयोजक यौगिक है कीरोसीन में आसानी से घुल जाता है। कीरोसीन जैसे विलायक अध्रुवीय विलायक (Non-Polar solvent) कहलाते है।

निम्न यौगिकों की कैरोसीन तथा जल में विलेयता का परीक्षण करते हैं।

(क)	शर्करा	मैगनीज डाइ ऑक्साइड
(ख)	कैरोसीन	लैड क्रोमेट
(ग)	तारकोल	बेरियम क्लोराइड
(घ)	ग्रीज	बेरियम सल्फेट
(ड.)	अमोनियम क्लोराइड	ऐथिल ऐल्कोहॉल

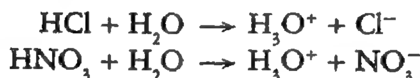
आप पायेंगे कि विलेयता के आधार पर उपरोक्त पदार्थ चार वर्गों में रखे जा सकते हैं, केवल जल मे विलेय पदार्थ, केवल कीरोसीन में विलेय पदार्थ, कुछ पदार्थ दोनों में घुलते हैं जब कि कुछ किसी में भी नहीं घुलते। वास्तव में जब हम किसी पदार्थ को किसी विलायक में अविलेय कहते हैं तो यह केवल एक गुणात्मक कथन है। वास्तव में इस स्थिति में अविलेय न कहकर अल्प विलेय कहना ज्यादा उपर्युक्त है।

रसायन शास्त्र में हम अनेक आयनिक अभिकर्मकों की अभिक्रियाएं जलीय विलयन में कराते हैं। वैश्लेषिक रसायन की अधिकतर अभिक्रियाएं जलीय विलयन में होती हैं। अब हम इस बात पर विचार करेंगे कि किस प्रकार रासायनिक साम्य-सिद्धांत का उपयोग आयनिक प्रक्रमों को समझने में किया जा सकता है। वास्तव में Fe^{3+} तथा SCN^- के मध्य अभिक्रिया का वर्णन करते समय हमने यह मान लिया था कि जलीय विलयन में ये आयनिक स्पीशीज उपस्थित है। (अधिकांश आयनिक अभिक्रयाओं में साम्यावस्था शीघ्रतापूर्वक स्थापित हो जाती है।)

9.4.1 विद्युत अपघट्यों का आयनन

विलयन में आयन दो प्रकार से उत्पन्न होते हैं : (i) विलेय के आयनिक यौगिक अथवा लवण होने की दशा में ठोस अवस्था में आयन उपस्थित रहते हैं जो विलयन में अधिक स्वतंत्र रूप से पृथक हो जाते हैं, या (ii) विलेय ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिक होते हैं जो विलायक (जैसे जल) से अभिक्रिया कर आयन बनाते हैं। विलयन में यौगिकों का आयनों में टूटना आयनन (Ionisation) कहलाता है। जिस अंश तक यौगिक का आयनन होता है उसे "आयनन की मात्रा" (Degree of Ionisation) कहते हैं। वे यौगिक जो जल में आयन प्रदान करते हैं विद्युत-अपघट्य कहलाते हैं।

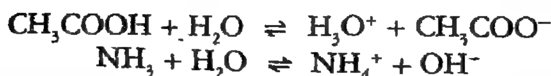
आयनिक पदार्थ प्रबल विद्युत-अपघट्य हैं, जैसे NaCl, KBr, NH_4Cl, KCl, तथा NaOH 1 मोल KCl को 1 लीटर जल मे मिलाने पर विलयन में 1.0 मोल $_CK^+$ तथा 1.0 मोल Cl^- आयन रहते हैं और अ-आयनित KCl नहीं बचता है। परंतु ये आयन पूर्णत: मुक्त नहीं होते, अपितु वे विलायक से जुड़े रहते हैं, जैसे $K^+(aq)$ तथा $Cl^-(aq)$। परंतु ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिकों की विद्युत अपघट्य प्रबलता उसकी आयनन की मात्रा पर निर्भर करती है, वह प्रबल विद्युत अपघट्य भी हो सकता है और दुर्बल भी। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, HCl, नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) तथा सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) जलीय विलयन में 100% आयनित हो जाते हैं, तथा साम्यावस्था पर कुछ ही अ-आयनित अणु बचते हैं। अत: इन यौगिकों के आयनन समीकरणों में दायीं दिशा की ओर इंगित करते हुए एक दैशिक तीर प्रयुक्त करते हैं:



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

परंतु ऐसीटिक अम्ल CH_3COOH तथा अमोनिया NH_3 दुर्बल विद्युत-अपघट्य (Weak Electrolyte) हैं, क्योंकि ये जलीय विलयन में आंशिक रूप से आयनित होते हैं।

इस दशा में विद्युत अपघट्यों तथा उनके आयनों के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। इनके आयनन को द्वि-दैशिक तीर $\rightleftharpoons$ द्वारा दर्शाया जाता है:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

प्रबल विद्युत अपघट्यों, जैसे HCl तथा NaOH का आयनन लगभग पूर्ण हो जाता है, अत:

रासायनिक-साम्य की दृष्टि से इनका अध्ययन विशेष महत्वपूर्ण नहीं है। परंतु दुर्बल विद्युत-अपघट्यों जिनका आयनन आंशिक होता है, की साम्यावस्था का अध्ययन महत्वपूर्ण है।

दुर्बल विद्युत अपघट्यों का आयनन—जैसा कि ऊपर बताया जा चुका है, दुर्बल विद्युत-अपघट्यों का जलीय विलयन में आयनन आंशिक होता है। इन विलयनों में विलेय अणु अपने आयनों के साथ साम्य स्थापित कर लेते हैं। दुर्बल अम्ल, ऐसीटिक अम्ल का जलीय विलयन में आयनन निम्न प्रकार होता है:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

साम्य स्थिरांक K को निम्न प्रकार लिखा जायेगा—

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[H_2O][CH_3COOH]}$$

जैसा कि पहले बताया जा चुका है $[H_2O] = 1$

अतः $$Ka = K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

साम्य स्थिरांक, K_a, अम्ल का आयनन-स्थिरांक या अम्ल वियोजन स्थिरांक कहलाता है $[H_3O^+]$ को हाइड्रोनियम आयन कहते हैं। पहले उपरोक्त व्यंजक को निम्न प्रकार लिखने की परिपाटी थी,

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

यह विधि अब प्रयोग में नहीं लाई जाती है क्योंकि H^+ केवल H_3O^+ के रूप में रहते हैं और वियोजन केवल H^+ आयनों के प्रोटान ग्राही के पास स्थानांतरण के कारण होता है।

जलीय विलयन में किसी दुर्बल विद्युत अपघट्य की आयनन की मात्रा, ∝, उसकी कुल सांद्रता का वह भाग है जो साम्यावस्था पर आयनिक रूप में उपस्थित रहता है। दुर्बल विद्युत अपघट्य की आयनन की मात्रा Ka से संबंधित होती है। यहां पर ऐसीटिक अम्ल का उदाहरण लेते हैं। रासायनिक समीकरण के अनुसार, 1 मोल CH_3COOH आयनित होकर 1 मोल CH_3COO^- तथा 1 मोल H_3O^+ प्रदान करता है। यदि CH_3COOH की प्रारम्भिक सान्द्रता *c* मोल ली $^{-1}$ तथा इसका केवल कुछ अंश जैसे ∝ आयनित होता हो तो साम्यावस्था पर तीनों स्पीशीज़ की सान्द्रताएं निम्न होंगी:

$$[CH_3COO^-] = c\,\alpha\ ,\ [CH_3COOH] = c(1-\alpha)$$
$$[H_3O^+] = c\,\alpha$$

अत: $$Ka = \frac{c\,\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

α का मान 1 से काफी कम होने की दशा में हर में α की उपेक्षा की जा सकती है।

इस दशा में,

$$Ka = c\,\alpha^2$$

अत: C सांद्रता परKa ज्ञात होने की दशा में आयनन की मात्रा, α , की गणना की जा सकती है :

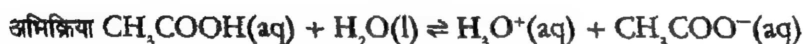
$$\alpha = (Ka/c)^{1/2}$$

इस विधि को निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।

उदाहरण 9.5

0.01 मोल ली $^{-1}$ CH_3COOH विलयन की आयनन की मात्रा तथा $[H_3O^+]$ की गणना कीजिए। ऐसीटिक अम्ल का वियोजन स्थिरांक (Dissociation Constant) 1.8×10^{-5} है।

हल



अभिक्रिया $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

के लिए आयनन की मात्रा α है। अत: साम्यावस्था पर विभिन्न स्पशीज़ की सांद्रताएं इस प्रकार होंगी।

$$[H_3O^+] = 0.01\,\alpha$$
$$[CH_3COO^-] = 0.01\,\alpha$$
$$[CH_3COOH] = 0.01\,[1-\alpha]$$

$$Ka = \frac{0.01\,\alpha \times 0.01\,\alpha}{0.01\,(1-\alpha)} = \frac{(0.01)\,\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

α का मान 1 से काफी कम है, अत:

$$Ka = 1.8 \times 10^{-5} = 0.01\,\alpha^2$$

अत: $$\alpha^2 = 1.8 \times 10^{-3}$$

अथवा $$\alpha = 4.24 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = c\,\alpha = 0.01 \times 4.24 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$
$$= 4.24 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

उदाहरण 9.6

298 K 0.1 M ऐसीटिक अम्ल विलयन का पर आयनन 1.34% होता है। ऐसीटिक अम्ल के आयनन स्थिरांक, Ka की गणना कीजिए।

हल

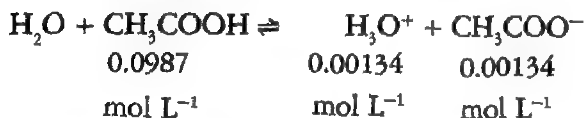
माना कि विलयन का आयतन 1 लीटर है। क्योंकि अम्ल का केवल 1.34% आयनित होता है, अतः आयनिक रूप में ऐसीटिक अम्ल के मोलों की संख्या,

$$(0.0134)(0.1 \text{ मोल } CH_3COOH) = (0.00134 \text{ मोल } CH_3COOH)$$

आयनित (Unionised) ऐसीटिक अम्ल (आण्विक रूप) के मोलों की संख्या

$$= (0.1 - 0.00134) \text{ मोल} = 0.0987 \text{ मोल}$$

अभिक्रिया समीकरण $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ के अनुसार प्रत्येक मोल ऐसीटिक अम्ल आयनित होकर 1 मोल H_3O^+ तथा 1 मोल CH_3COO^- बनाता है। अतः 0.00134 mol L^{-1} आयनित ऐसीटिक अम्ल 0.00134 H_3O^+ तथा 0.00134 CH_3COO^- आयन मुक्त करेगा। अतः साम्य पर सांद्रताएं



$$H_2O + CH_3COOH \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

	0.0987 mol L^{-1}	0.00134 mol L^{-1}	0.00134 mol L^{-1}

अतः Ka साम्य सांद्रण से प्राप्त किया जा सकता है

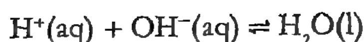
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[0.00134][0.00134]}{[0.0987]}$$

$$= 1.82 \times 10^{-5}$$

9.4.2 अम्ल-भस्म साम्य

प्रारम्भ में अम्ल उन पदार्थों को कहा जाता था जिनका स्वाद खट्टा होता था, जो नीले लिटमस को लाल कर देते थे, जो कुछ धातुओं के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजन मुक्त कर देते थे तथा कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया कर कार्बन डाइ ऑक्साइड बनाते थे और सबसे मुख्य बात यह थी कि अम्ल भस्मों को उदासीन करते थे। भस्म (जिनको पहले क्षार कहते थे) वे पदार्थ कहलाते थे जिनका स्वाद तीखा(bitter) था, जो रूपशील (slippery) परत बनाते थे, लिटमस का रंग लाल से नीले में परिवर्तित करते थे और सबसे मुख्य यह कि वे अम्लों का उदासीन करते थे।

परंतु 1884 में एस. आरहीनियस ने आयनन सिद्धांत के आधार पर अम्ल तथा भस्म की एक नई परिभाषा प्रस्तुत की जिसको आरहीनियस सिद्धांत (Arrhenius Principle) कहा गया। इसके अनुसार अम्ल वे पदार्थ हैं जो जल में घुलकर हाइड्रोजन आयन H^+ मुक्त करते हैं जबकि भस्म जल में घुलकर हाइड्रॉक्सिल आयन OH^- उत्पन्न करते हैं। इस सिद्धांत के अनुसार अम्ल-भस्म उदासीनीकरण वास्तव में H^+ तथा OH^- आयनों के मध्य अभिक्रिया है :



$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

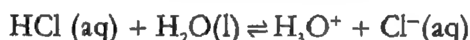
आरहीनियस सिद्वांत ने अम्लों तथा भस्मों के व्यवहार को समझने में सहायता दी।

ब्रांस्टेड-लावरी सिद्वांत (Bronsted Lowry Principle)—1923 में जान्स ब्रांस्टेड तथा थामस लावरी ने अम्ल-भस्म के आरहीनियस सिद्वात को और विकसित किया। इस सिद्वांत के अनुसार अम्ल प्रोटॉन-दाता (Proton-Donor) तथा भस्म प्रोटानग्राही (Proton Acceptor) है। इस सिद्वांत का लाभ यह हुआ कि अम्ल-भस्म की परिभाषा केवल उदासीन अणुओं तक ही सीमित नहीं रही। अपितु इसकी परिधि में आयनिक स्पीशीज भी आ गए। इसको निम्न उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है:



$$HCl\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-\ (aq)$$

उपरोक्त अभिक्रिया में HCl एक प्रोटॉन प्रदान कर Cl^- में तथा H_2O एक प्रोटॉन ग्रहण कर H_3O^+ में परिवर्तित हो जाता है। अत: HCl अम्ल तथा H_2O भस्म है। परन्तु H_2O भी एक प्रोटॉन प्रदान कर सकता है, अत: ब्रांस्टेड सिद्वान्त के अनुसार यह अम्ल है। इसी प्रकार HCl द्वारा प्रोटॉन त्यागने के फलस्वरूप निर्मित Cl^- एक प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है, अत: यह एक भस्म है। अत: प्रोटॉन त्यागना एक उत्क्रमणीय प्रक्रिया (Reversible Process) है। प्रत्येक अम्ल प्रोटॉन त्याग कर भस्म बनाता है जब कि भस्म प्रोटॉन ग्रहण कर अम्ल बनाता है। अत: उपरोक्त अभिक्रिया निम्न प्रकार लिखी जा सकती है:



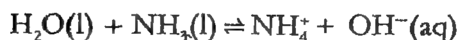
$$HCl\ (aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-(aq)$$

अम्ल 1 भस्म 2 अम्ल 2 भस्म 1

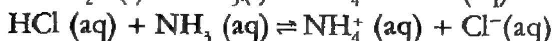
अम्ल द्वारा प्रोटॉन त्यागने के फलस्वरूप बना भस्म, उस अम्ल का संयुग्मी भस्म (Conjugate Base) कहलाता है। इसी प्रकार भस्म द्वारा प्रोटॉन ग्रहण करने के फलस्वरूप बना अम्ल, उस भस्म का संयुग्मी अम्ल (Conjugate Acid) कहलाता है। अत: उपरोक्त अभिक्रिया में HCl अम्ल का संयुग्मी भस्म Cl^- है जबकि H_3O^+ अम्ल का H^2O संयुग्मी भस्म (Conjugate Base) है। अत: संयुग्मी अम्ल में अपने संयुग्मी भस्म की अपेक्षा एक प्रोटॉन अधिक होता है। निम्न समीकरणों में संयुग्मी अम्ल-भस्म युग्म (Conjugate Acid-Base Pair) दर्शाये गए हैं :



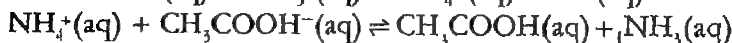
अम्ल 1 + भस्म 2 ⇌ अम्ल 2 + भस्म 1



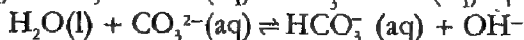
$$H_2O(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-(aq)$$



$$HCl\ (aq) + NH_3\ (aq) \rightleftharpoons NH_4^+\ (aq) + Cl^-(aq)$$



$$NH_4^+(aq) + CH_3COOH^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + NH_3(aq)$$

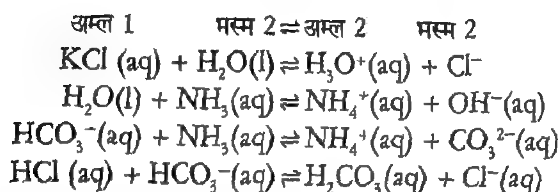


$$H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-\ (aq) + OH^-$$

कुछ अम्ल दो या तीन प्रोटॉन त्याग सकते हैं। इन्हें क्रमश: द्विप्रोटिक (जैसे H_2SO_4) अथवा त्रिपोटिक (जैसे

H_3PO_4) अम्ल कहते हैं। ब्रांस्टेड सिद्धांत के अनुसार प्रत्येक अम्ल केवल एक प्रोटॉन त्यागता है। अत: ऐसे अम्ल (द्विप्रोटिक तथा त्रिपोटिक) विभिन्न पदों में क्रमश: एक-एक प्रोटॉन त्यागते हैं।

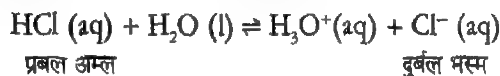
कुछ पदार्थ अम्ल तथा भस्म दोनों ही तरह से कार्य कर सकते हैं, इन्हे उभयधर्मी (Amphoteric) कहते हैं। निम्न उदाहरणों से यह स्पष्ट है :



अम्ल 1   भस्म 2 ⇌ अम्ल 2   भस्म 2

$$KCl\,(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-$$
$$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$HCO_3^-(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
$$HCl\,(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + Cl^-(aq)$$

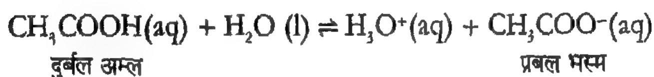
अम्लों व भस्मों की प्रबलता —जैसाकि पहले बताया गया है, बांस्टेड लावरी सिद्धांत के अनुसार अम्ल को प्रोटॉनदाता तथा भस्म प्रोटानग्राही है। अत: अम्लों व भस्मों की प्रबलता इस बात पर निर्भर करती है कि वे कितनी शीघ्रतापूर्वक प्रोटॉन प्रदान करते हैं अथवा ग्रहण करते हैं। प्रबल अम्ल वह है जो भस्म को शीघ्रतापूर्वक प्रोटॉन प्रदान कर सके। प्रबल अम्ल का सयुग्मी भस्म दुर्बल होता है।



$$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-\,(aq)$$

प्रबल अम्ल   दुर्बल भस्म

उपरोक्त अभिक्रिया में हाइड्रोजन क्लोराइड के संयुग्मी भस्म, क्लोराइड आयन की जल से प्रोटॉन ग्रहण कर हाइड्रोजन क्लोराइड बनाने की प्रवृत्ति बहुत दुर्बल होती है। अत: यह दुर्बल भस्म है। इसके विपरीत दुर्बल अम्ल का संयुमी भस्म प्रबल होता है।

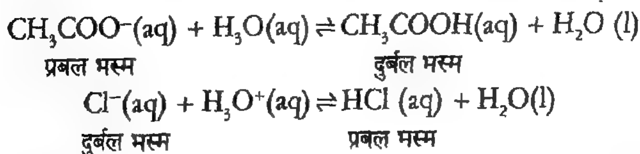


$$CH_3COOH(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

दुर्बल अम्ल   प्रबल भस्म

CH_3COOH दुर्बल अम्ल का CH_3COO^- संयुग्मी भस्म प्रोटॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति काफी प्रबल होती है, अत: यह एक प्रबल भस्म (Strong Base) है।

प्रबल भस्म की प्रोटॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति प्रबल होती है। अत: प्रबल भस्म की संयुग्मी अम्ल दुर्बल होता है। इसी प्रकार दुर्बल भस्म का संयुग्मी अम्ल बल होता है। जैसे,



$$CH_3COO^-(aq) + H_3O(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + H_2O\,(l)$$

प्रबल भस्म   दुर्बल भस्म

$$Cl^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCl\,(aq) + H_2O(l)$$

दुर्बल भस्म   प्रबल भस्म

किसी अम्ल की प्रोटॉन प्रदान करने की क्षमता (अम्ल प्रबलता, Acid Strength) को अम्ल-आयनन

स्थिरांक (Ionisation Constant) की सहायता से निश्चित करना संभव है। अम्ल आयनन स्थिरांक, Ka के उच्च होने की दशा में H_3O^+ की सांद्रता भी अधिक होती है, और अम्ल प्रबल होता है। दो अम्लों के निश्चित ताप पर आयनन-स्थिरांक ज्ञात होने की दशा में उनकी प्रबलता की तुलना की जा सकती है। ऐसीटिक अम्ल का आयनन-स्थिरांक, Ka निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

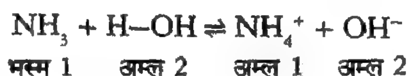
$$Ka = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 298\,K \text{ पर } 1.8 \times 10^{-5}$$

इसी प्रकार HF का आयनन स्थिरांक निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]\,[F^+]}{[HF]} = 6.7 \times 10^{-4}$$

स्पष्ट है कि HF का आयनन-स्थिरांक CH_3COOH के आयनन-स्थिरांक की अपेक्षा उच्च है, अतः हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल (HF) जल में अधिक आयनित होता है। इसलिए हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा अधिक प्रबल होता है।

इसी सिद्धांत पर भस्मों की प्रबलता की तुलना की जाती है। अमोनिया तथा हाइड्राक्साइड आयन जैसे भस्म, प्रोटॉन को प्राप्त करने के लिए आपेक्षिक प्रयास कर सकते हैं।



$$NH_3 + H{-}OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

भस्म 1 अम्ल 2 अम्ल 1 अम्ल 2

अम्ल आयनन स्थिरांक की भांति ही भस्म आयनन स्थिरांक, K_b भी निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है·

$$K_{\text{भस्म}} = K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

K_b का न्यून मान यह प्रदर्शित करता है कि OH^- बनने की प्रवृत्ति अधिक नहीं है। अतः अमोनिया OH^- की अपेक्षा दुर्बल भस्म है।

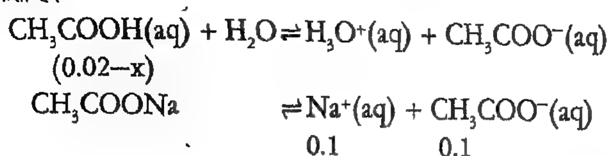
उदाहरण 9.7

0.02 M ऐसीटिक अम्ल तथा 0.1 M सोडियम ऐसीटेट के मिश्रित विलयन में H_3O^+ की सांद्रता ज्ञात कीजिए। ऐसीटिक अम्ल का आयनन स्थिरांक $1.8 \times 10,^{-5}$ है।

हल

ऐसीटिक अम्ल दुर्बल विद्युत-अपघट्य है, अतः यह तुच्छ रूप से आयनित होता है। परंतु सोडियम ऐसीटेट प्रबल विद्युत-अपघट्य होने के कारण प्रबल रूप से आयनित होता है।

ऐसीटिक अम्ल के x मोल आयनित होते हैं। अत: विभिन्न आयनों की सांद्रताएं निम्न प्रकार लिखी जा सकती है।



$$CH_3COOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$
$$(0.02-x)$$
$$CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$
$$0.1 \qquad 0.1$$

x का मान 0.1 की तुलना में काफी कम है, अत : उनकी उपेक्षा की जा सकती है।

$$[CH_3COO^-] = 0.1 + x \simeq 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

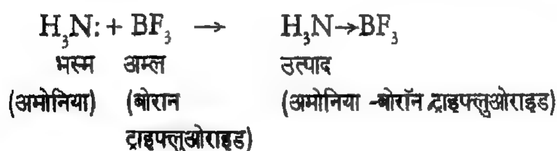
तथा $[CH_3COOH] = 0.02 - x \simeq 0.2 \text{ mol L}^{-1}$

$$Ka = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= x \times \frac{0.1}{0.02} = 1.8 \times 10^{-5}$$

अत: $[H_3O^+] = x = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

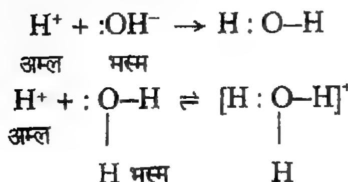
लूइस का अम्ल-भस्म सिद्धांत: लूइस ने अम्ल-भस्म की विस्तृत परिभाषा की। लूइस के अनुसार भस्म वे स्पीशीज (आवेश युक्त अथवा उदासीन) हैं जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर सके जबकि अम्ल वे स्पीशीज (आवेश युक्त अथवा उदासीन) हैं जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सके। इस परिभाषा के अन्तर्गत ब्रांस्टेड लावरी तथा आरहीनियस सिद्धांत तो आ ही जाते हैं, अपितु ऐसे अनेक पदार्थ भी सम्मिलित हो जाते हैं जिनको इन दो सिद्धान्तों के आधार पर अम्ल अथवा भस्म में वर्गीकृत करना संभव नहीं था। अमोनिया व बोरॉन-ट्राइफ्लुओराइड के मध्य अभिक्रिया वास्तव में अम्ल-भस्म अभिक्रिया है :



$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N\rightarrow BF_3$$

भस्म (अमोनिया) अम्ल (बोरान ट्राइफ्लुओराइड) → उत्पाद (अमोनिया -बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड)

लूइस परिभाषा के अनुसार हाइड्राक्साइड आयन, OH^- तथा जल अणु H_2O लूइस भस्म हैं क्योंकि इनमें से प्रत्येक प्रोटॉन को एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर सकता है:



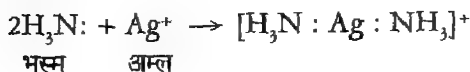
$$H^+ + :OH^- \rightarrow H:O-H$$

अम्ल भस्म

$$H^+ + :\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}-H \rightleftharpoons [H:\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}-H]^+$$

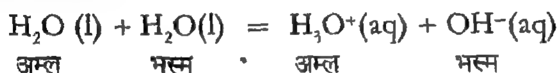
अम्ल, भस्म

धातु आयन भी लुइस अम्ल की भांति व्यवहार कर सकते हैं:



9.4.3 जल का आयनन

हम देख चुके हैं कि जल की प्रकृति उभयधर्मी (Amphoteric) है। शुद्ध जल में अम्ल अथवा भस्म के न मिलाने पर भी H_3O^+ तथा OH^- आयनों की कुछ मात्रा उपस्थित रहती है। कुछ जल के अणु आपस में अभिक्रिया कर इन आयनों को उत्पन्न करते हैं। जल का एक अणु अम्ल की भांति तथा दूसरा भस्म की भांति कार्य कर क्रमशः OH^- तथा H_3O^+ आयन उत्पन्न करते हैं :



इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक,

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

परन्तु परिपाटी के अनुसार, $[H_2O] = 1$, अत:

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

स्थिराक K_w, जल का आयनिक स्थिरांक (Ionic Product of Water) कहलाता है। 298 K पर $K_w = 1.0 \times 10^{-14} mol^2 L^{-2}$। 298 K1 के अतिरिक्त विभिन्न तापों पर $[H_3O^+]$ तथा $[OH^-]$ की सान्द्रताएं तो समान होती हैं, परन्तु K_w के मान 298 K के मान से भिन्न होते हैं।

उदाहरणार्थ,

323 K पर $K_w = 5.48 \times 10^{-14}$ होता है इसलिए $[H_3O^+] = [OH^-] = 2.34 \times 10^{-7} mol\ L^{-1}$

जल में अम्ल (जैसे HCl) या भस्म (जैसे NaOH) मिलाने पर H_3O^+ तथा OH^- की सांद्रताएं परिवर्तित हो जाती हैं और इस स्थिति में वे समान नहीं रहती। परन्तु $[H_3O^+][OH^-]$ का गुणांक इस स्थिति में भी K_w के मान के तुल्य रहता है। अत: अम्ल मिलाने पर क्योंकि $[H_3O^+]$ का मान बढ़ता है, अत: $[OH^-]$ का मान घटता है। इसी प्रकार जल में भस्म मिलाने पर $[OH^-]$ का मान बढ़ता है, और इसलिए $[H_3O^+]$ घटता है।

उदाहरण 9.8

(अ) किसी जलीय विलयन में $[OH^-]10^{-5}$ mol L^{-1} हो तो $[H_3O^+]$ का मान क्या है ?

(ब) किसी जलीय विलयन में $[H_3O^+]$ 4.3×10^{-2} mol L^{-1} है, उसमें $[OH^-]$ का मान क्या है ?

हल

(अ) $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

(ब) $K_w = [H_3O^+][OH^-] = [4.3\times10^{-2}][OH^-] = 10^{-14}$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{4.3 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.3 \times 10^{-13} \text{ mol } L^{-1}$$

pH मान : हाइड्रोनियम आयन सान्द्रता $[H_3O^+]$ का जैविक-प्रक्रियाओं तथा अनेक औद्योगिक क्रियाओं में अत्यन्त महत्व है। किसी जलीय विलयन में अम्लीय अथवा भस्मीय प्रकृति उसकी $[H_3O^+]$ आयन की सांद्रता की सहायता से दर्शाई जा सकती है। उदाहरणतः वह विलयन जिसमें $[H_3O^+] = 5\times10^{-3}$ mol L^{-1} है उस विलयन की अपेक्षा अधिक अम्लीय तथा कम क्षारीय है जिसमें $[H_3O^+] = 6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} है। सुविधा को दृष्टि से सोरेंसन (Sorensen) ने 1909 में एक नया पैमाना विकसित किया जिसको pH पैमाना (pH scale) कहते हैं। किसी विलयन का pH* उस विलयन में $[H_3O^+]$ के सांद्रता (मोल प्रति लीटर) का ऋृणात्मक लघुगुणक (आधार 10) है।

अर्थात् $$pH = -\log_{10}[H_3O]^+$$

$[H_3O^+]$ को pH में तथा pH को $[H_3O^+]$ में आसानी से परिवर्तित किया जा सकता है।
298 K पर उदासीन विलयन में, $[H_3O^+] = [OH^-] 1.0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}

अत : $$pH = -\log10[H_3O^+] = -\log_{10}[1.0 \times 10^{-7}] = 7$$

pH का मान 7 से अधिक होने पर विलयन भस्मीय तथा 7 से कम होने पर अम्लीय होता है। pH का मान जितना कम होता है, $[H_3O^+]$ सान्द्रता उतनी ही अधिक होती है। जैसे, यदि किसी विलयन की $[H_3O^+]$ की सान्द्रता 1×10^{-2} mol L^{-1} है तो उसका pH 2 होगा। परतु हाइड्रोनियम आयन $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-6}$ मोल ली $^{-1}$ होने पर pH 6 होगा।

उदाहरण 9.9

उस विलयन का pH क्या है जिसमें हाइड्रोनियम आयन सांद्रता, 6.2×10^{-9} mol L^{-1} है ?

---

* संकेत pH डेनिश शब्द "पोटेंज (Potenz)" से लिया गया है जिसका अर्थ शक्ति (power) होता है। यहां इसका हाइड्रोजन आयन के घात के रूप में प्रयोग किया जाता है।

हल

$$pH = -\log [H_3O^+]$$
$$= -\log [6.2 \times 10^{-9}]$$
$$= -[\log 6.2 + \log 10^{-9}]$$
$$\log 6.2 = -(0.79) \text{ तथा } \log 10^{-9} = 9$$
अत : $pH = -(0.79 - 9) = -(-8.21)$
$$= 8.21$$

उदाहरण 9.10

किसी ऐल्कोहलीय पेय का $pH = 4.70$ है। इसमें $[H_3O^+]$ तथा $[OH^+]$ की गणना करें।

हल

$$pH = -\log [H_3O^+] = 4.70$$
$$\log[H_3O^+] = -4.70 = -5.0 + 0.3$$

एन्टी लाग लेने पर,

$$[H_3O^+] = 10^{-5} \times 2.0$$
$$= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

हम जानते हैं कि,

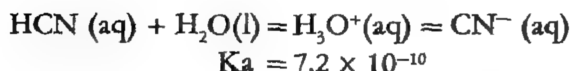
$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$
$$1.0 \times 10^{-14} = 2.0 \times 10^{-5} \times [OH^-]$$
अत : $[OH^-] = 8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$

H_3O^+ तथा OH^- की सान्द्रताएं क्रमशः 2.0×10^{-5} तथा 5.0×10^{-10} mol L^{-1} है।

उदाहरण 9.11

0.2 M हाइड्रोसाइआनिक अम्ल (HCN) में $[H_3O^+]$ तथा $[OH^-]$ की गणना कीजिए। 298 K पर HCN का आयनन सियरांक K_a 7.2×10^{-10} है।

हल



$$HCN\,(aq) + H_2O(l) = H_3O^+(aq) = CN^-\,(aq)$$
$$Ka = 7.2 \times 10^{-10}$$

मान HCN के x मोल आयनित होते हैं। इसके फलस्वरूप H_3O^+ तथा CN^- के x मोल निर्मित होंगे तथा (0.2—x) मोल HCN अनायनित रहेगा।

$$K_a = \frac{x \cdot x}{(0.2 - x)} = \frac{x^2}{(0.2 - x)} = 7.2 \times 10^{-10}$$

x का काफी कम मानते हुए, $\frac{x^2}{0.2} = 7.2 \times 10^{-10}$ or $x = 1.2 \times 10^{-5}$

अत:

$$[H_3O^+] = [CN^-] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

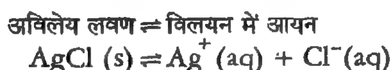
$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-5}} = 8.3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

इस प्रकार, $pH = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.92$

9.4.4 विलेयता गुणनफल (Solubility Product)

अधिकांश पदार्थ जल में कुछ न कुछ अंश अवश्य विलेय होते हैं। कुछ पदार्थों की जल में विलेयता इतनी कम होती है कि उनको "अविलेय" अथवा "अल्प-विलेय" यौगिक कहते हैं, जैसे AgCl, $BaSO_4$, AgBr, ZnS आदि।

निश्चित ताप पर किसी अल्प-विलेय लवण का संतृप्त विलयन अविलेय ठोस के संपर्क में होने पर उनमें साम्य स्थापित हो जाता है। इस दशा में ठोस के विलेय होंने की गति संतृप्त विलयन से ठोस पर आयनों के अवक्षेपण की गति के समान होती है। यदि हम सिल्वर क्लोराइड का संतृप्त विलयन लें तो उस दशा में ठोस (अविलेय) सिल्वर क्लोराइड तथा उसके संतृप्त विलयन के मध्य साम्य रहती है। सिल्वर क्लोराइड की विलेयता अत्यधिक कम है। अत : उसकी जो भी मात्रा विलेय होती है, वह पूर्णत: आयनित रूप में रहती है,



अविलेय लवण ⇌ विलयन में आयन

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

अन्य साम्य-स्थिरांक की भाँति अल्प-विलेय लवण के K की भी गणना साम्य पर सान्द्रताओं (जिन्हें $mol\ L^{-1}$ में दर्शाते हैं) की सहायता से की जा सकती है।

अर्थात्

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl)}$$

परिपाटी के अनुसार $[AgCl] = 1$ क्योंकि AgCl ठोस है।

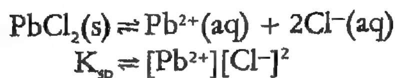
हमें K तथा [AgCl(s)] को गुणा करने पर एक अन्य स्थिरांक मिलता है।

$$K[AgCl(s)] = [Ag^+][Cl^+] = K_{sp}$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

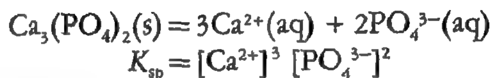
स्थिरांक K_{sp} विलेयता गुणनफल (Solubility Product) कहलाता है।

$PbCl_2(s)$ के विलेयता गुणनफल प्राप्त करने के लिए



$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$
$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$Ca_3(PO_4)_2$ साम्य के लिए,



$$Ca_3(PO_4)_2(s) = 3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$$
$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

किसी पदार्थ की विलेयता ज्ञात होने पर उसके विलेयता गुणनफल की गणना की जा सकती है। क्योंकि विलेयता गुणनफल ताप पर निर्भर करती है।

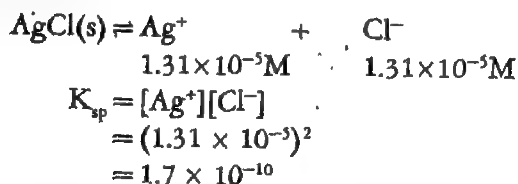
उदाहरण 9.12

298 K पर सिल्वर क्लोराइड की जल में विलेयता 0.00138 g L^{-1} है। इसका K_{sp} क्या है ?

हल

$$AgCl \text{ की मोलर विलेयता} = \frac{0.00138 \text{ g AgCl}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ मोल AgCl}}{143 \text{ g AgCl}}$$
$$= 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

1 मोल AgCl विलेय होने पर, 1 मोल Ag^+ तथा 1 मोल Cl^- बनते हैं।



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$1.31\times10^{-5}M \quad 1.31\times10^{-5}M$$
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$= (1.31 \times 10^{-5})^2$$
$$= 1.7 \times 10^{-10}$$

विलेयता गुणनफल के सिद्धांत का अनेक वैश्लेषिक तथा औद्योगिक प्रक्रियाओं में उपयोग होता है। किसी यौगिक का निश्चित ताप पर अवक्षेपण तभी होता है जबकि उसका आयनिक गुणनफल विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है।

गुणात्मक विश्लेषण में धातु आयन जैसे Cu^{2+} Zn^{2+} इत्यादि के सल्फाइडों का पृथक्करण तथा पहचान उनके भिन्न विलेयता गुणनफलों के आधार पर ही किया जाता है।

तालिका 9.1

कुछ अल्प विलेय लवणों के 298 K पर विलेयता गुणनफल (Ksp)

लवण	Ksp	लवण	Ksp
AgCl	1.7×10^{-10}	$PbSO_4$*	1.6×10^{-28}
AgBr	7.7×10^{-13}	$SrSO_4$*	3.8×10^{-7}
AgI	1.5×10^{-16}	$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}
$BaCO_3$	8.1×10^{-9}	Zns*	1.2×10^{-23}
$BaSO_4$	1.08×10^{-10}		
CaF*	3.4×10^{-11}		
CuS*	8.5×10^{-45}		
HgS	1×10^{-52}		
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}		

* विलेयता गुणनफल 291 K पर लिए गये है।

अभ्यास

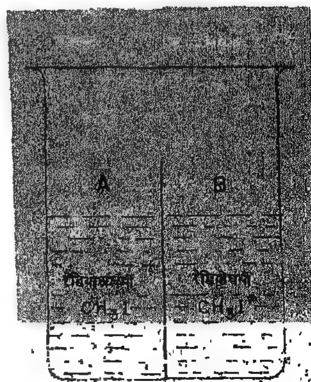
9.1 क्या खुले पात्र में जल तथा उसके वाष्प के मध्य साम्य स्थापित हो सकता है ? अपने उत्तर की व्याख्या करें तथा बताएं कि वास्तव मे क्या होता है ?

9.2 कोई द्रव अपने वाष्प के साथ बंद पात्र में स्थिर ताप पर साम्य में है। पात्र का आयतन अचानक बढ़ा दिया जाता है तो

(क) परिवर्तन का वाष्प दाब पर प्रारंभिक प्रभाव क्या है ?

(ख) वाष्पीकरण तथा संघनन के वेग प्रारंभ में किस प्रकार परिवर्तित होते हैं ?

(ग) क्या होता जब अंततः साम्य स्थापित हो जाता है तथा अंतिम वाष्प दाब क्या होगा ?



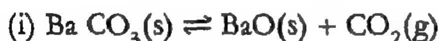
9.3 किसी पात्र में दो भाग हैं जो ऊपर के हिस्से में मिल जाते हैं (बगल के चित्र में दिया गया है)। एक भाग (B) में रेडियो धर्मी मेथिल आयोडाइड* रखा गया है तथा दूसरे कक्ष (A) में सामान्य मेथिल आयोडाइड है। क्या A तथा B के ऊपर के वाष्प रेडियोधर्मी होंगे ? क्या रेडियोधर्मिता A भाग के द्रव तक पहुंच जाएगी ? अपने उत्तर को द्रव तथा वाष्प के मध्य गतिशील साम्य के आधार पर स्पष्ट करो।

* CH_3I में, रेडियोधर्मी समस्थानिक 131I प्रयोग किया जाता है।

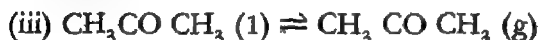
9.4 निम्न तालिका में 299 K पर ऑक्सीजन की जल में विलेयता संबंधी आंकड़े दिए गए हैं। रिक्त स्थानों की पूर्ति करो।

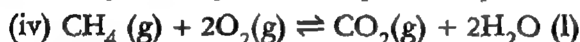
O_2 दाब (k Pa)	$[O_2(g)]$ तुल्यांक (mol L^{-1})	$[O_2(aq)]$ तुल्यांक (mol L^{-1})	$[O_2(aq)]$ तुल्यांक $[O_2(g)]$ तुल्य
106.4	—	0.012	—
—	0.080	—	0.029
333.3	0.13	—	0.029
466.1	—	0.0053	—
598.8	—	—	0.028

9.5 निम्न अभिक्रियाओं के लिए साम्य-स्थिरांक व्यंजक लिखिए :

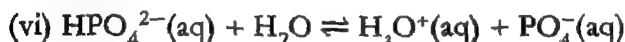

(i) $Ba\,CO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$


(ii) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$


(iii) $CH_3CO\,CH_3\ (1) \rightleftharpoons CH_3\ CO\ CH_3\ (g)$


(iv) $CH_4\ (g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2O\ (l)$


(v) $Al(s) + 3H^+(aq) \rightleftharpoons H^{3+}(aq) + 3/2H_2(g)$


(vi) $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^-(aq)$

9.6 700 K ताप पर निम्न अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक, K_p (1.80×10^{-3} kPa है।


$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2\ (g) + O_2(g)$

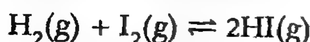
इसी ताप पर इस अभिक्रिया के Kc का मोल प्रति लीटर में क्या मान होगा ?

9.7 ब्रोमीन जल (ब्रोमीन का जल में तनु विलयन) निम्न साम्य के कारण भूरा तथा कम अम्लीय होता है :


$Br_2(aq) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons HBrO(aq) + H_3O^+\ (1) + Br^-(aq)$

विलयन में $Br_2(aq)$ भूरा होता है, $Br^-(aq)$ रंगहीन तथा HBrO (हाइपोब्रोमिक अम्ल-दुर्बल अम्ल) रंगहीन होते हैं। विलयन में सोडियम हाइड्राक्सॉइड मिलाने पर वह रंगहीन हो जाता है, परंतु हाईड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाने पर पुनः रंग वापस हो जाता है। इन परिणामों को कारण सहित स्पष्ट कीजिए।

9.8 298 K पर निम्न अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक 0.35 है।



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

निम्न मिश्रणों में क्या 298 K पर साम्य स्थापित हो गई है, यदि नहीं तो बताइए कि निकाय साम्य के किस ओर है :

(i) $P_{H_2} = 0.10$ ऐट्मॉसफियर तथा $P_H = 0.80$ ऐटमॉस्फियर तथा पात्र में ठोस I_2 है।
(ii) $P_{H_2} = 0.55$ ऐट्मॉस्फियर तथा $P_H = 0.44$ ऐट्मॉस्फियर तथा पात्र में ठोस I_2 है।
(iii) $P_{H_2} = 2.5$ ऐट्मॉस्फियर तथा $P_H = 0.15$ ऐट्मॉस्फियर और पात्र में ठोस I_2 है।

9.9 एक 10 लीटर के पात्र में। मोल H_2O तथा 1 मोल CO_2 लेकर 125 K पर गरम किया जाता है। साम्यावस्था पर 40% जल (भारानुसार) कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ निम्न समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करता है :



$$H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$$

अभिक्रिया के साम्य-स्थिरांक की गणना कीजिए।

9.10 700 K पर निम्न अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक 54.8 है :



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI\ (g)$$

यदि साम्यावस्था पर 0.5 $(mol\ L^{-1})$ HI(g) उपस्थित हो तो यह मानते हुए कि हमने HI(g) से प्रारंभ कर निकाय को 700 K पर साम्यावस्था में पहुंचने दिया जाता है, $H_2(g)$ तथा $I_2(g)$ की सांद्रताएं ज्ञात कीजिए।

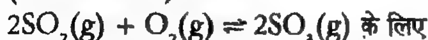
9.11 निम्न अभिक्रिया का 278 K पर साम्य स्थिरांक 2.0×10^{15} है :



$$Cu(s) + 2\ Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$$

एक विलयन में कॉपर सिल्वर आयन को विलयन से विस्थापित करता है तथा इस स्थिति में Cu^{2+} तथा Ag^+ आयनों की सांद्रताएं क्रमश: $1.8 \times 10^{-2}\ (mol\ L^{-1})$ तथा $3.0 \times 10^{-9}\ (mol\ L^{-1})$ है। क्या निकाय साम्यावस्था में है ?

9.12 गैसीय प्रावस्था में सल्फर डाइ ऑक्साइड तथा ऑक्सीजन से सल्फर डाइऑक्साइड के ऊष्माक्षेपी (Exothermic) उत्पादन



$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ के लिए

900 K पर $K_p = 40.5\ atm^{-1}$ तथा $\Delta H = -198$ kJ हो तो

(i) अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक का व्यंजक लिखिए।

(ii) कमरे के ताप (=300 K) पर Kp, 900 K पर Kp के मान तुल्य होगा या उससे कम होगा अथवा उससे अधिक होगा ?

(iii) यदि उस पात्र का आयतन, जिसमें तीनों गैसें उपस्थित हैं, स्थिर ताप पर कम कर दिया जाए तो उसका साम्य पर कैसे प्रभाव पड़ेगा ? क्या होता है ?

(iv) किसी फ्लास्क में SO_2, O_2 तथा SO_3 स्थिर ताप पर साम्यावस्था में है। इसमें He(g) का 1 मोल मिलाने पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?

9.13 फॉस्जीन गैस ($COCl_2$) का वियोजन (Dissociation) निम्न प्रकार होता है :

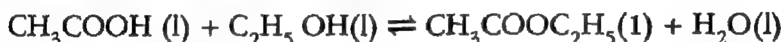


$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

इन तीनों गैसों के मिश्रण को साम्यावस्था पर स्थिर ताप पर संपीडित करने से निम्न ताप पर क्या प्रभाव पड़ेगा

(i) मिश्रण में CO की मात्रा
(ii) $COCl_2$ का आंशिक दाब
(iii) अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक

9.14 एथेनाल तथा ऐसीटिक अम्ल अभिक्रिया द्वारा एस्टर तथा ऐथिल ऐसीटेट बनाते हैं। अभिक्रिया की साम्यावस्था निम्न प्रकार दर्शाई जा सकती है ·



$$CH_3COOH (l) + C_2H_5 OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(1) + H_2O(l)$$

(i) इस अभिक्रिया का सांद्रता-अनुपात लिखिए। ध्यान रहे कि इस अभिक्रिया में जल न तो विलायक है और न ही आधिक्य में है।

(ii) 293 K पर 1.000 मोल ऐसीटिक अम्ल तथा 0.18 मोल एथेनॉल द्वारा प्रारंभ करने पर साम्यावस्था मिश्रण में 0.171 मोल एथिल ऐसीटेट उपस्थित होता है। साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए।

(iii) 293 K पर 0.500 मोल एथेनॉल तथा 1.000 मोल ऐसीटिक अम्ल से अभिक्रिया प्रारंभ करने पर कुछ समय पश्चात् 0.214 मोल एथिल ऐसीटेट मिलता है। क्या साम्यावस्था स्थापित हो गई है ?

(iv) इस अभिक्रिया मे हम तनु जलीय विलयन प्रयोग नहीं करते। क्यों ?

(v) प्रयोगशाला में ऐथिल ऐसीटेट के निर्माण के समय अभिक्रिया मिश्रण में साधारणत: सांद्र सल्फयूरिक अम्ल की कुछ मात्रा मिला देते हैं। कारण स्पष्ट दीजिए।

(vi) इसकी अभिक्रिया-ऊष्मा (Heat of Reaction) लगभग शून्य है। ताप का साम्य-स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा।

9.15 उन अभिक्रियाओं का ठीक संतुलित समीकरण लिखिए जिनका 298 K पर साम्य स्थिरांक निम्न है :

(क) Ka (C_6H_5 COOH) = 6.3×10^{-5}
(ख) Ka ($H_2C_2O_4$) = 5.4×10^{-2}
(ग) Ka (HSO_3^-) = 2.8×10^{-7}
(घ) Kb (OCl^-) = 9.1×10^{-7}
(ङ.) Kb (CH_3NH_2) = 4.4×10^{-5}
(च) Ka (H_2S) = 1.0×10^{-7}

(छ) Ka (HCN) = 4.0×10^{-110}
(ज) Kb (NH_3) = 1.8×10^{-5}
(झ) Ka (H_2S) = 1.0×10^{-7}

9.16 298 K पर निम्न विलयनों के pH की गणना कीजिए :
(अ) 0.200 M मेथिल एमीन का विलयन, CH_3NH_2 (आयनन नियतांक = 4.4×10^{-5})
(ब) 0.23 मोल दुर्बल अम्ल HX (आयनन नियतांक = 7.3×10^{-6})
298 K पर नींबू-रस (Lemon Juice) के विलयन का pH 2.32 है। इसमें [H_3O^+] तथा [OH^-) के क्या मान हैं ?

9.17 (i) निम्न में से प्रत्येक अम्ल के संयुग्मी मस्म का सूत्र तथा नाम लिखिए :
(अ) H_3O^- (ब) HSO_4^- (स) NH_4 (द) HF (इ) CH_3 COOH (फ) CH_3NH_3 (ज) H_3PO_4 (झ) H_2PO_4
(ii) निम्न में से प्रत्येक मस्म के संयुग्मी अम्ल का सूत्र तथा नाम लिखिए :
(अ) OH^- (ब) HPO_4^{2-} (स) $H_2PO_4^-$ (द) CH_3NH_2 (इ) CO_3^{2-} (फ) NH_3 (ज) CH_3COO^- (च) HS^-
(iii) अम्ल तथा भस्म का लूईस परिभाषा दीजिए। यह ब्रास्टेड परिभाषा से अधिक उपयोगी कैसे है ?

9.18 *लूइस के अम्ल-मस्म के सिद्धांत को समझाइए। यह ब्रांस्टेड सिद्धांत की अपेक्षा अधिक उपयोगी क्यों है ?*

9.19 (i) उस जलीय विलयन का pH क्या है जिसमें हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 3×10^{-5} मोल ली$^{-1}$ है ? हाइड्राक्सिल आयन की सांद्रता क्या है ? क्या विलयन मस्मीय, अम्लीय अथवा उदासीन है ?
(ii) कोई मस्म जल में घुल कर विलयन बनाता है जिसमें हाइड्राक्साइड आयन की सांद्रता 0.05 मोल ली$^{-1}$ है। इस विलयन में हाइड्रोजन आयन सांद्रता क्या है ? विलयन की प्रकृति क्या है—अम्लीय, मस्मीय या उदासीन ?

9.20 निम्न विलयनों के pH की गणना करें :
(i) 3.2 g हाइड्रोजन क्लोराइड 1.00 L जल में विलेय की गई है।
(ii) 0.28 g पोटेशियम हाइड्राक्साइड 1.00 L जल में विलेय की गई है।

9.21 जल का आयनिक गुणनफल 273 K पर 0.11×10^{-14}, 298 K पर 1.0×10^{-14} तथा 373 K पर 51×10^{-14} है। इनकी सहायता से ज्ञात करें कि जल का हाइड्रोजन तथा हाइड्राक्साइड आयनों में आयनन ऊष्माक्षेपी (Exothermic) है अथवा उष्मोशोषी (Enodothermic) है।

9.22 298 K पर CaF_2 की जल में विलेयता 1.7×10^{-3} ग्राम प्रति 100 cm^3 है। CaF_2 के 298 K पर विलेयता गुणनफल की गणना करें।

9.23 25.0 सेमी^{3}, 0.050 M $Ba(NO_3)$ तथा 25.0 cm^3, 0.020 M NaF मिश्रित करने पर क्या BaF_2 की कुछ मात्रा अवक्षेपित होगी ? BaF_2 का 298 K पर Ksp का मान 1.7×10^{-6} है।

एकक : दस

अपोपचय अभिक्रियायें

(REDOX REACTIONS)

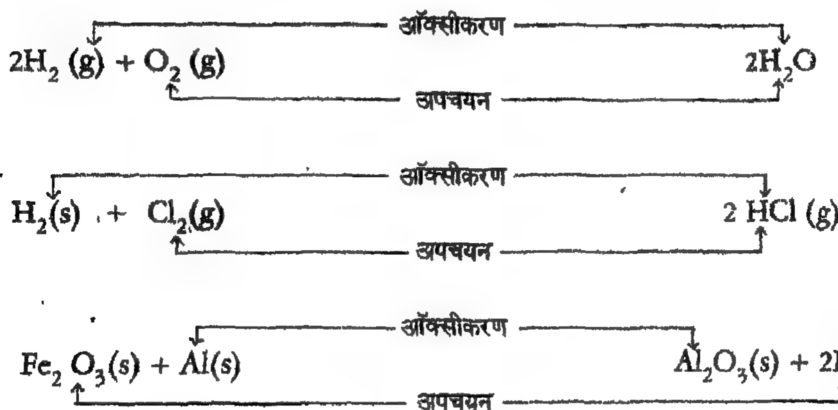
जहाँ ऑक्सीकरण होता वहीं सदैव अपचयन भी होता है—रसायन विज्ञान मुख्य रूप से रेडॉक्स निकायों का अध्ययन है।

उद्देश्य

इस एकक में हम सीखेंगे;

- रासायनिक परिवर्तनों में प्रयोग में होने वाले "ऑक्सीकरण" (Oxidation) तथा "अपचयन" (Reduction) का अर्थ;
- इलेक्ट्रोड अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखना तथा विद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cell) का वर्णन करना;
- सेल के विद्युत वाहक बल (EMF) की सांद्रता तथा ताप पर निर्भरता;
- विद्युत अपघटन (Electrolysis) की परिघटना;
- यौगिक में तत्वों के ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation Number) को निर्धारित करना;
- रासायनिक समीकरण को संतुलित करने में ऑक्सीकरण संख्या का प्रयोग।

अब तक आप अनेक प्रकार की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं। हम जानते हैं कि कार्बन, सल्फर तथा फॉस्फोरस ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके क्रमशः कार्बन डाइ ऑक्साइड, सल्फर डाइऑक्साइड तथा फॉस्फोरस पेंटा ऑक्साइड बनाते हैं। इसी प्रकार ऑक्सीजन तथा क्लोरिन हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया करके क्रमशः जल तथा हाइड्रोजन क्लोराइड बनाते हैं। इस प्रकार की अभिक्रियाओं को एक विशेष नाम दिया जाता है, जिसे अपचयन ऑक्सीकरण अथवा रेडोक्स अभिक्रिया (Redox Reactions) कहते हैं। पूर्व धारणाओं के अनुसार जिन अभिक्रियाओं में ऑक्सीजन का योग अथवा हाइड्रोजन का पृथक्करण होता हो, उन्हें ऑक्सीकरण अभिक्रिया कहा जाता था, इसी प्रकार जिन अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन का योग अथवा ऑक्सीजन का पृथक्करण होता हो उन्हें अपचयन अभिक्रिया कहा जाता था। कोई भी ऑक्सीकरण प्रक्रम, अपचयन प्रक्रम के बिना संभव नहीं है। इन अभिधारणाओं को निम्नलिखित उदाहरणों से समझा जा सकता है।



वह पदार्थ जो ऑक्सीजन उपलब्ध कराए या हाइड्रोजन पृथक करे उसे ऑक्सीकारक (Oxidising Agent) कहा जाता है। उपरोक्त अभिक्रियाओं में ऑक्सीजन, क्लोरीन तथा आयरन ऑक्साइड ऑक्सीकारक हैं। उपरोक्त अभिक्रियाओं में ये पदार्थ अपचयित हो जाते हैं। इसी प्रकार वह पदार्थ जो हाइड्रोजन उपलब्ध कराए या ऑक्सीजन पृथक करे उसे अपचायक पदार्थ (Reducing Agent) कहा जाता है। उपरोक्त अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन तथा ऐलुमिनियम अपचायक पदार्थ है तथा ये ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

10.1 इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रक्रम के रूप में ऑक्सीकरण तथा अपचयन

यदि आप मैग्नीशियम के तार को ऑक्सीजन की उपस्थिति में जलाएं तो आप को सफेद चूर्ण प्राप्त होता है।

इस अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :



$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

ऑक्सीकरण तथा अपचयन की पूर्व परिभाषाओं के अनुसार, क्योंकि मैग्नीशियम का ऑक्सीजन के साथ संयोग होता है अतः मैग्नीशियम ऑक्सीकृत हो जाता है। अब यदि आप मैग्नीशियम तथा ऑक्सीजन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर मैग्नीशियम ऑक्साइड के बनने पर विचार करे तो आपको ज्ञात होगा कि मैग्नीशियम ऑक्साइड के बनने में मैग्नीशियम, धनायन में परिवर्तित हो जाता है :



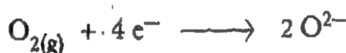
$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$$

ये इलेक्ट्रॉन कहां चले गए ? इसका उत्तर देने के लिए आप यह विचार करें कि ऑक्सीजन का क्या होता है। ऑक्सीजन ऋण आवेशी ऑक्साइड आयन में परिवर्तित हो जाता है :



$$O + 2\,e^- \longrightarrow O^{2-}$$

अथवा



$$O_{2(g)} + 4\,e^- \longrightarrow 2\,O^{2-}$$

हम लिख सकते हैं,



$$2Mg + (:\ddot{O}:)_2 \longrightarrow 2[Mg : \ddot{O}:] \longrightarrow 2\,Mg^{2+}O^{2-}$$

इसी प्रकार हम मैग्नीशियम तथा क्लोरीन की क्रिया को स्पष्ट कर सकते हैं :



$$\ddot{Mg} + (:\ddot{Cl}:)_2 \longrightarrow Mg^{2+}(:\ddot{Cl}:^-)_2$$

ऊपर के दो उदाहरणों में, इलेक्ट्रॉन मैग्नीशियम के परमाणु से एक आक्सीजन परमाणु को अथवा दो क्लोरीन परमाणुओं को दिए गए हैं। मैग्नीशियम के परमाणु में प्रभावी इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम हो गई है, जिससे मैग्नीशियम के निकट नेट धनात्मक आवेश बनता है तथा क्लोरीन अथवा आक्सीजन परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की प्रभावी संख्या बढ़ गई है। ऊपर की दोनों अभिक्रियायें आक्सीकरण-अपचयन अथवा रेडॉक्स अभिक्रियाएं हैं। अब हम एक रेडॉक्स अभिक्रिया को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के पदों में स्पष्ट कर सकते हैं। **रेडाक्स अभिक्रिया वह अभिक्रिया है जिसमें इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण एक अभिकारक से दूसरे तक होता है। आक्सीकरण में इलेक्ट्रॉन कम होते हैं अथवा धनात्मक संयोजकता बढ़ती है।** इसी प्रकार अपचयन में इलेक्ट्रान बढ़ते हैं अथवा धनात्मक संयोजकता घटती है। एक अभिकारक जो दूसरे अभिकारक से इलेक्ट्रान लेता है, वह तो स्वयं अपचायित होता है तथा वह आक्सीकरण अभिकर्मक अथवा आक्सीकारक

(Oxiding Agent) कहलाता है। अभिकारक जो दूसरे अभिकारक को इलेक्ट्रॉन देता है, वह आक्सीकृत होता है तथा अपचायक (Reducer) कहलाता है।

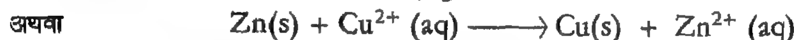
हम निम्न प्रयोग का अध्ययन करते हैं :

जिंक तथा कापर की पत्तियों (Strips) रेगमाल से साफ करके धोते हैं। बीकर A के कापर सल्फेट के घोल में जिंक के पत्तियों को डूबोते हैं तथा बीकर B के सिल्वर नाइट्रेट के विलयन में कापर की पत्ती को डुबोते हैं (चित्र 10.1)। यदि हम 5 मिनट तक प्रतीक्षा करके जिंक तथा कापर की पत्तियों को हटाएं तो हम पत्तियों की सतह पर परिवर्तन पाते हैं। ये परिवर्तन सतह पर क्यों होते हैं ? यह बीकरों में होने वाली रेडॉक्स अभिक्रिया के कारण होते हैं। जलीय विलयन में $CuSO_4$, Cu^{2+} तथा SO_4^{2-} आयनों में वियोजित होता है। जब जिंक की पत्ती को कॉपर सल्फेट में डुबोया जाता है तो अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :



$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

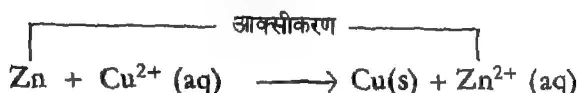
अथवा



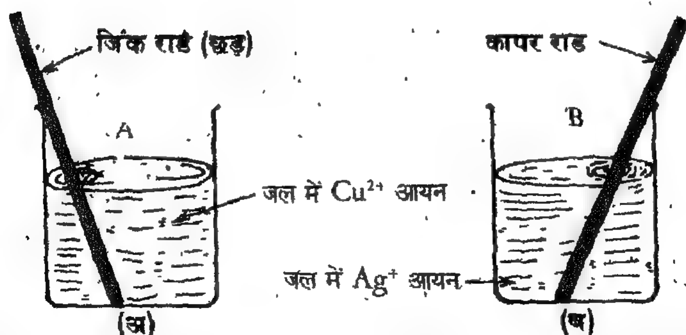
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

आक्सीकरण तथा अपचयन निम्न प्रकार दिए जा सकते हैं,

(दो इलेक्ट्रॉन खोने पर)

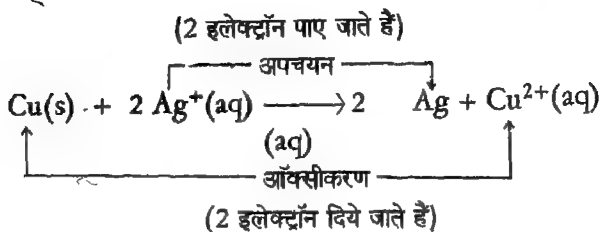


(2 इलेक्ट्रॉन प्राप्त होते हैं)



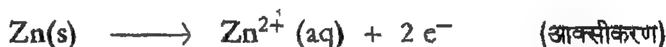
चित्र 10.1 *(अ) जिंक घुलकर Zn^{2+} आयन में परिवर्तित होगा तथा Cu^{2+} आयन अपचयित होकर कापर धातु बनाएगा तथा जिंक धातु पर जमा हो जाएगा, (ब) कापर Cu^{2+} के रूप में आक्सीकृत होकर घुल जाएगा तथा Ag^+ आयन अपचयित होकर कापर राड पर जमा हो जाएगा।*

इस अभिक्रिया को प्रायः इस प्रकार बताया जाता है कि Zn जलीय विलयन से Cu^{2+} आयनों को विस्थापित करते है। इसी प्रकार कापर तथा $AgNO_3$ विलयन के B बीकर में अभिक्रिया निम्न प्रकार बताई जा सकती है :



पहले अभिक्रिया में जिंक का ऑक्सीकरण तब तक नहीं होता जब तक आयन इलेक्ट्रॉन न प्राप्त कर लें। कापर आयन का तब तक अपचयन नहीं हो सकता जब तक जिंक से इलेक्ट्रॉन प्राप्त नहीं हो जाते हैं। अतः ऑक्सीकरण तथा अपचयन एक दूसरे के पूरक प्रक्रम हैं तथा एक तब तक नहीं हो सकता जब तक कि दूसरा साथ-साथ नहीं होता हो। एक अभिकारक उसी समय आक्सीकृत होता है जबकि दूसरा अपचयित होता है।

कापर सल्फेट के विलयन में से जिंक द्वारा कापर आयनों के विस्थापन पर ध्यान दें। इस अभिक्रिया को निम्न चरणों में निरूपित कर सकते हैं :

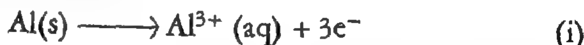


$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \quad \text{(आक्सीकरण)}$$

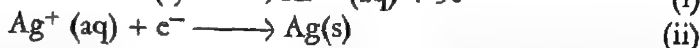


$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \quad \text{(अपचयन)}$$

अधिकांश रेडाक्स अभिक्रियायें दो ऐसे अर्द्ध समीकरणों में लिखी जा सकती हैं। पूरी अभिक्रिया के समीकरण में, खोये गये इलेक्ट्रानों की संख्या प्राप्त हुए इलेक्ट्रानों की संख्या के समान होती है। कई बार इसे समायोजित करना पड़ता है। उदाहरणार्थ, जब एलुमिनियम धातु सिल्वर को सिल्वर नाइट्रेट के विलयन में से विस्थापित करती है तो हमें निम्न अभिक्रियायें मिलती हैं :

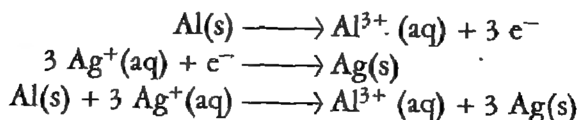


$$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^- \quad \text{(i)}$$



$$Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \quad \text{(ii)}$$

इन दो अर्द्ध समीकरणों को जोड़ने से पूर्व, हम (ii) को 3 से गुणा करके समायोजित करते हैं। ऐसा करने से सिल्वर आयनों के अपचयन में प्रयुक्त हुए इलेक्ट्रान एलुमिलियम परमाणु के ऑक्सीकरण में खोए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या के तुल्य हैं। हमें निम्न अंतिम समीकरण मिलता है :



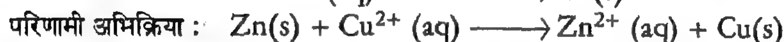
$$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-$$
$$3Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$
$$Al(s) + 3Ag^{+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3Ag(s)$$

10.2 जलीय विलयनों में (रेडॉक्स) अपोचयन अभिक्रियाएं— विद्युत रासायनिक सेल

हम ने अभी देखा है कि जब जिंक की पत्ती (Strip) को कापर सल्फेट विलयन वाले बीकर में डुबोते हैं तो कापर इस पर निक्षेपित हो जाता है। इस अभिक्रिया को निम्न प्रकार लिखते हैं :



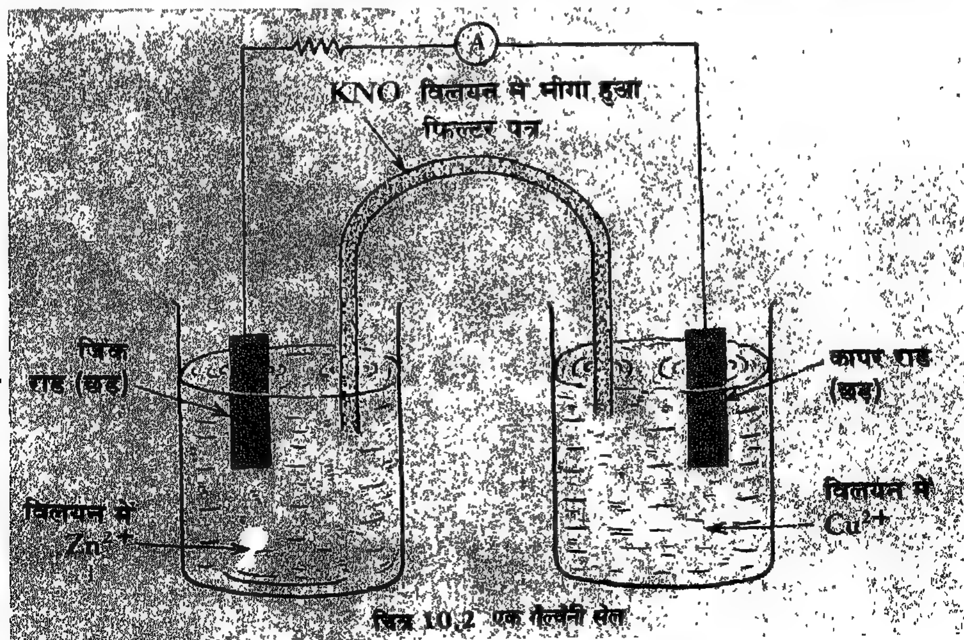
$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$



परिणामी अभिक्रिया : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

यहां जिंक धातु इलेक्ट्रॉन दे रहा है तथा यह Cu^{2+} आयनों के सीधे संपर्क में है। यह अभिक्रिया तब भी हो सकती है यदि कापर आयनो तथा जिंक धातु में सीधा संपर्क न हो। आइए, हम निम्न प्रयोग करें :

एक बीकर में जिंक सल्फेट का घोल लिया जाता है तथा जिंक की एक पत्ती इसमें डुबाई जाती है। इसी प्रकार एक दूसरे बीकर में कापर सल्फेट का घोल लिया जाता है तथा कापर की एक पत्ती इसमे डुबोते हैं। अब हमें दो बीकरों में दो समुच्चय (Sets) मिल जाते हैं तथा इन्हें निम्न प्रकार निरूपित करते हैं : $Cu(s)/Cu^{2+}(aq)$ तथा $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$ यहाँ रेखा (/) दो अवस्थाओं के बीच अंतरापृष्ठ (Interface) को निरूपित करती है (उदाहरणार्थ, ठोस/द्रव अथवा द्रव/गैस)। चित्र संख्या 10.2 में प्रदर्शित चित्र के अनुसार कापर तथा जिंक की पत्तियों को एक अमीटर तथा 5 ओम के प्रतिरोध से जोड़ते हैं।



चित्र 10.2 एक गैल्वेनी सेल

अब फिल्टर पत्र की एक पत्ती काट कर इसे पोटेशियम नाइट्रेट के घोल में डुबोएं। भीगे हुए फिल्टर पत्र की पत्ती को दोनों बीकरों में ऐसे रखें कि यह कापर सल्फेट तथा जिंक सल्फेट के विलयनों के संपर्क में हो जाए। आप अमीटर में क्या देखते हैं ? अमीटर में विक्षेप विद्युत धारा को सूचित करता है। यह धारा दोनों बीकरों में रासायनिक अभिक्रिया के कारण होती है।

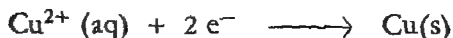
अभिक्रिया के समय क्योंकि Zn परमाणु घोल में Zn^{2+} आयनों के रूप में जाते हैं तथा इलेक्ट्रॉन जिंक की पत्ती पर रह जाते हैं। ये निर्मुक्त इलेक्ट्रॉन बाहरी तार प्रतिरोध तथा अमीटर में से होकर कापर की पत्ती तक पहुंचते हैं। कापर की पत्ती पर, इलेक्ट्रॉन Cu^{2+} से क्रिया करते हैं तथा कापर परमाणु पत्ती पर निक्षेपित हो जाते हैं। आवेशों का बहना दोनों घोलो में आयनों की गति से पूरा हो जाता है। पोटैशियम तथा नाइट्रेट आयन जो भीगे फिल्टर पत्र पर उपस्थित हैं, दो अर्द्ध सेलों के बीच आवेश के संचालन का आवश्यक कार्य करते हैं। कापर तथा जिंक की दो पत्तियाँ जो क्रमशः अपने-अपने घोलों में डूबी हुई हैं उन्हें इलेक्ट्रोड कहते हैं तथा इस उपकरण (Set-up) जो एक रासायनिक अभिक्रिया से विद्युत उत्पन्न करता है को गैल्वैनी सेल * (Galvanic Cell) अथवा वैद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cell) कहते हैं।

इलेक्ट्रोड जिस पर आक्सीकरण होता है उसे ऐनोड तथा जिस पर अपचयन होता है उसे कैथोड कहते है। इस निकाय में जिंक इलेक्ट्रोड ऐनोड है क्योंकि इस इलेक्ट्रोड पर आक्सीकरण होता है :



$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

तथा कापर इलेक्ट्रोड कैथोड है क्योंकि इस इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है :



$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

विद्युत अपघटनी विलयनों के आधार पर हम भिन्न-भिन्न प्रकार के कैथोडों तथा ऐनोडों का प्रयोग कर सकते हैं। इस विशेष सेल में ऐनोड का जिंक का बना होना अनिवार्य है (अन्यथा सेल में भिन्न प्रकार की अभिक्रिया होगी) परंतु कैथोड कापर अथवा प्लैटिनम अथवा कार्बन अथवा किसी अन्य धातु का हो सकता है जो इन परिस्थितियों में अक्रिय (Inert) रहते हैं। किसी ऐसे इलेक्ट्रोड पर निक्षेपित कापर धातु एक Cu/Cu^{2+} निकाय (system) का कार्य करती है। ध्यान दें कि धारा की दिशा परिपाटी अनुसार इलेक्ट्रानों के बहने की दिशा के विपरीत होता है।। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि उसी समय के आविष्कारों से यह ज्ञात हुआ कि इलेक्ट्रानों का आवेश ऋणात्मक होता है जो फिर एक परिपाटी है क्योंकि धनात्मक दिशा पहले ही विद्युत धारा के प्रवाह के लिए परिभाषित की जा चुकी है।

10.3 गैल्वैनिक सेल का विद्युत वाहक बल

चित्र 10.2 में दिखाए गए सेल में धारा परिपथ में बहती है जो अमीटर से इंगित होती है। जब धारा दो बिंदुओं के बीच बहती है तो उनके बीच विभव का अंतर पाया जाता है। विभव के अंतर (Potential Difference) को भी एक विशेष नाम विद्युत-वाहक बल (Electro Motive Force) दिया जाता है।

* ऐल गैल्वैनी (1786) ने इस प्रकार की सेल को खोजा इसलिए उनके नाम पर इनको गैल्वैनिक सेल कहा जाता है

यह EMF सेल के दोनों इलेक्ट्राडों पर होने वाले रेडाक्स प्रक्रमों का परिणाम है। सेल वैद्युतवाहक बल में वास्तव में दो अर्द्ध सेलों का योगदान होता है।

हमने एकक 9 में देखा है कि लवण, अम्ल तथा क्षार जलीय विलयनों में आयनों में वियोजित हो जाते हैं। ऐसे घोल विद्युत का चालन करते हैं क्योंकि आयन (आवेशित होने के कारण) आवेशों का घोल में एक इलेक्ट्रोड से दूसरे तक अभिगमन (transport) करते हैं। क्या होता है जब कापर की पत्ती को Cu^{2+} आयनों के घोल में डुबोया जाता है। Cu की प्रवृत्ति इलेक्ट्रानों को खोने की तथा Cu^{2+} आयन बनाने की है जो विलयन में चले जाते हैं। ऐसा करने से कापर की पट्टी पर ऋणात्मक आवेश विकसित हो जाता है। (क्योंकि निकलने वाले ऋणावेशित इलेक्ट्रान उदासीन अवस्था में धातु पर जहां से अभिक्रिया आरम्भ हुई थी, संचित हो जाते हैं), इसलिए यह Cu^{2+} आयनों को पुनः आकर्षित करेगा। अतः कापर धातु इलेक्ट्रानों को लगातार खो नहीं सकते तथा अंततः एक साम्य प्राप्त होता है जिसे हम निम्न प्रकार लिख सकते हैं :



$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

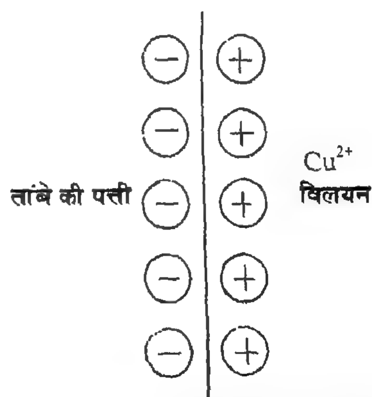
अतः
$$\frac{[Cu^{2+}(aq)][e^-]^2}{[Cu(s)]} = K$$

अथवा
$$[Cu^{2+}(aq)] = K\ [Cu(s)] = K,$$

क्योंकि हम एकक 9 में दी गई परिपाटी के आधार पर $[Cu(s)] = 1$ तथा $[e^-]^2 = 1$ मानते हैं।

जब ऐसा साम्य प्राप्त हो जाता है, तो यह आवेशों को अलग कर देता है जिस के बारे में आप भौतिक विज्ञान के कोर्स में जानेंगे। आवेशों का अलग हो जाना विलयन तथा इलेक्ट्रोड के बीच विभव (Polential) उत्पन्न करता है। इस से हम देख सकते हैं कि नेट आवेश का अलग होना तथा साम्य पर विभवांतर निम्न पर निर्भर करती हैं :

(1) धातु तथा उसके आयन
(2) आयनों की विलयन में सांद्रता, तथा
(3) ताप



हम यह भी समझते हैं कि यदि Cu^{2+} आयनों को इलेक्ट्रोड के निकट से हटा दिया जाए तो अधिक कापर घुल जाएगा तथा इसके विलोम में भी अभिक्रिया होती है। यदि धातु से इलेक्ट्रॉन हटा दिये जाएं तो इलेक्ट्रोड के पास $[Cu^{2+}]$ आयन बढ़ जाएंगे तथा प्रतिक्रिया विलयन से $[Cu^{2+}]$ द्वारा यह कापर धातु के रूप में निक्षेपित हो जाता है (ला-शेतालिए का नियम)। किसी धातु के ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति अथवा इसके आयन

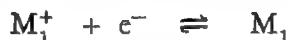
का धातु में अपचयन साम्य स्थिरांक K, से मापा जाता है। हम इसे विभव के पदों में भी बता सकते हैं, जो धातु विलयन में इसके आयन के संपर्क से उत्पन्न होता है। क्योंकि उत्पन्न विभव आयनों की सांद्रता पर निर्भर करता है, हम इसका एक मानक मान लेते हैं, जैसे 1 mol L^{-1} आयनों के विलयन के अर्द्ध सेल के लिए मानक विभव को हम निम्न प्रकार परिभाषित करते हैं।



$$Cu^{2+}\ (1\ mol\ L^{-1}, aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

इसे अपचयन अभिक्रिया की भांति लिख सकते हैं अतः इसे मानक अपचयन विभव (Standard Reduction Potential) कहते हैं। परिपाटी के अनुसार अर्द्ध सेल को इलेक्ट्रोड से परिभाषित करते हैं तथा "मानक इलेक्ट्रोड विभव" को परिभाषित करने का अर्थ वह मानक विभव है जो अर्ध सेल के लिए ऊपर दी गई अपचयन अभिक्रिया से बताया जाता है। (याद रहे कि इलेक्ट्रोड विभव इलेक्ट्रोड तथा आयनों के संयोग (Combination) का संकेत है न कि केवल इलेक्ट्रोड का)।

अर्द्ध सेल अपने आप आवेशों को प्रवाहित नहीं कर सकते (विद्युत का प्रवाह) क्योंकि एक बार इलेक्ट्रोड तथा विलयन के बीच साम्य पहुंचने पर आवेशों का आगे नेट विस्थापन (Displacement) नहीं होता। यह भी स्पष्ट है कि भिन्न धातु आयनों के संयोग (Combination) से भिन्न इलेक्ट्रोड विभव (Electrode Potential) प्राप्त होंगे, इसलिए हम दो अर्द्ध सेलों को इस ढंग से जोड़ें कि एक इलेक्ट्रोड से हटने वाले इलेक्ट्रान (अथवा अर्द्ध सेल) दूसरे इलेक्ट्रोड में प्रवाहित हो जाएं (बाहरी चालक तार द्वारा)। तब यह हो सकता था कि पहले इलेक्ट्रोड में साम्य बाएं ओर स्थानान्तरित हो जाए :



$$M_1^+ + e^- \rightleftharpoons M_1$$

तथा दूसरे इलेक्ट्रोड में साम्य दाएं ओर स्थानांतरित हो जाता है।



$$M_2^+ + e^- \rightleftharpoons M_2$$

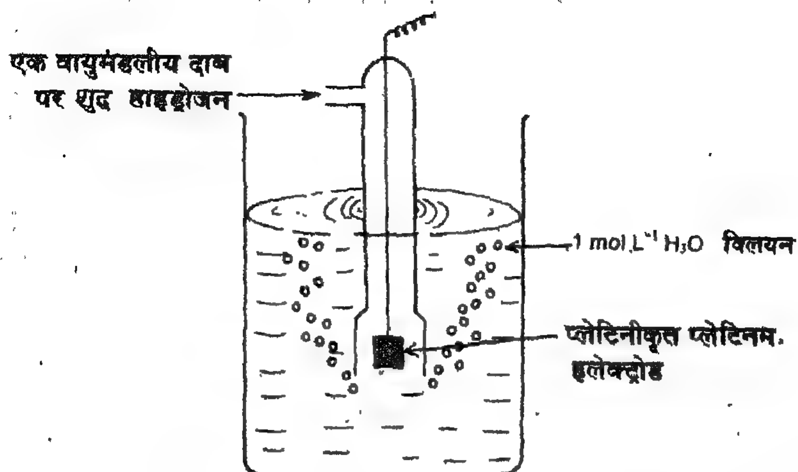
ऐसा करने में हम एक ऐसी स्थिति स्थापित कर सकते हैं जहां,



$$M_2^+ + M_1 \longrightarrow M_2 + M_1^+$$

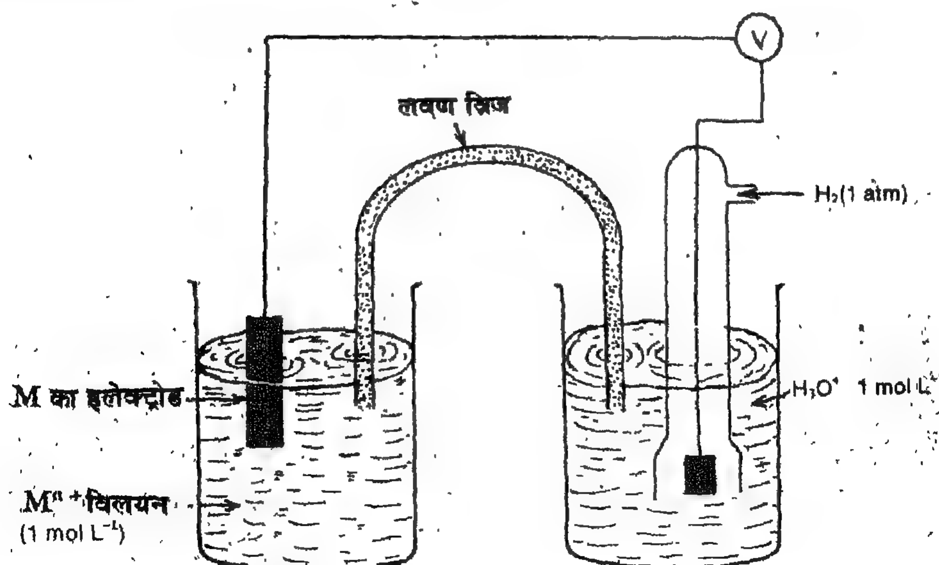
होता है क्योंकि इस सेल में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन 0 से कम है।

अकेला इलेक्ट्रोड विभव सीधे मापा नहीं जा सकता क्योंकि ज्यो ही एक अन्य धातु चालक विलयन में डाला जाता है तो वह अपना विभव स्थापित कर लेता है। कोई इलेक्ट्रोड विभव इसलिए किसी निर्देश मानक के पदों में मापा जाता है। मानक, निर्देश इलेक्ट्रोड जिसके संदर्भ में अन्य विभव मापे जाते हैं, उसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड कहते (Standard Hydrogen Electrode) है (चित्र 10.3)। इस इलेक्ट्रोड के विभव को शून्य का मान दिया गया है। मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में एक प्लैटिनीकृत प्लैटिनम इलेक्ट्रोड को हाइड्रोजन आयन के 1 mol L^- विलयन या शुद्ध रूप में H_3O^+ के विलयन में 298 K पर डुबोया जाता है तथा शुद्ध हाइड्रोजन गैस जिसका दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर है, को प्लैटिनीकृत प्लैटिनम इलेक्ट्रोड पर



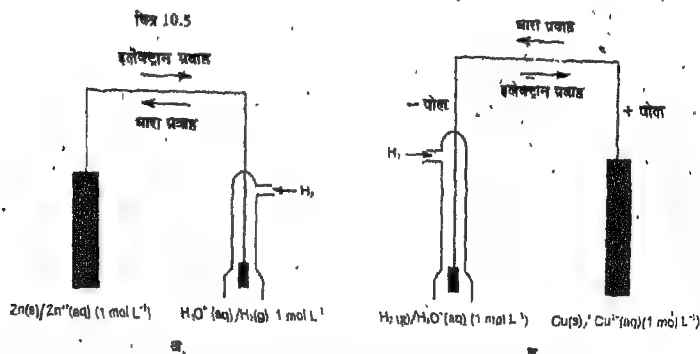
चित्र 10.3 *मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड*

प्रवाहित की जाती है। प्लैटिनीकृत प्लेटिनम H_2 तथा H_3O^+ के बीच साम्य की गति को बढ़ाने में उत्प्रेरक का कार्य करता है।



चित्र 10.4 मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन

मानक इलेक्ट्रोड विभव मापने के लिए अर्ध सेल अथवा धातु/धातु आयनों द्वारा बना इलेक्ट्रोड (धातु आयन सान्द्रता 1 mol L^{-1}) मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से लवण सेतु (Salt Bridge) द्वारा जुड़ा होता है (चित्र 10.4)। एक लवण सेतु दो अर्ध सेलों के बीच कम प्रतिरोध वाला वैद्युत संबंध बनाता है। परन्तु ऐसे सेल में कई अन्य संधियों जैसे अर्ध सेल (1) विलयन/लवण सेतु /अर्ध सेल (2) पर किसी अन्य अतिरिक्त विभव का अंतर नहीं होना चाहिए। उसी समय दोनों अर्ध सेल भौतिक रूप से अलग हो जाते हैं। लवण सेतु बनाने के लिए एगर-एगर (Agar-Agar) को KNO_3 के गर्म जलीय विलयन में घोला जाता है तथा इसे एक यू-आकार (U-Shaped) की काँच की ट्यूब में भरा जाता है। ठंडा होने पर, एगर-एगर विलयन ठोस बन जाता है तथा सुविधा पूर्वक लवण सेतु के रूप में प्रयुक्त होता है। उत्पन्न विभवांतर विभव-मापी अथवा उच्च प्रतिरोध वोल्टमीटर (High Resistance Voltmeter) का उपयोग करके मापा जाता है। क्योंकि हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को स्वेच्छा के अनुसार शून्य विभव का मान दिया गया है, इसलिए सेल की कुल EMF जोड़े गए इलेक्ट्रोड के कारण होते है। इस समुच्चय (Set) में मापी गई वोल्टता यदि ऐसी हो कि **जोड़ा गया इलेक्ट्रोड सेल का ऋणात्मक छोर बनाता है तो इसे ऋणात्मक इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है, तथा यदि यह धनात्मक छोर बनाता है तो इसे धनात्मक इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है।** $Cu(s)/Cu^{2+}(aq)(1\ mol\ L^{-1})$ **के मानक इलेक्ट्रोड विभव +0.34 वोल्ट तथा** $Zn/Zn^{2+}(aq)(1\ mol\ L^{-1})$ **के लिए मानक विभव का मान –0.76 वोल्ट होता है। इसका अर्थ हुआ कि मानक** Zn/Zn^{2+} **इलेक्ट्रोड ऋणात्मक छोर तथा मानक** Cu/Cu^{2+} **इलेक्ट्रोड धनात्मक छोर होगा जब इन्हें क्रमशः हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ा जाएगा (चित्र 10.5)।**



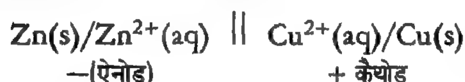
चित्र 10.5 मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के प्रयोग द्वारा मानक इलेक्ट्रोड विभव का निर्धारण (अ) $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$ सेल का ऋणात्मक छोर बनाता है, इसलिए इसका इलेक्ट्रोड विभव ऋणात्मक है, (ब) $Cu(s)/Cu^{2+}(aq)$ सेल का धनात्मक छोर बनाता है, इसीलिए इसका इलेक्ट्रोड विभव धनात्मक है।

कुछ मानक इलेक्ट्रोड विभवों के मान 298 K पर सारणी 10.1 में दिये गये हैं (इलेक्ट्रोड विभवों को प्रायः मानक रेडॉक्स विभव (Standard Redox Potentials) कहते हैं) सारणी 10.1 में तत्वों को श्रेणी क्रम (Series) में रखा गया है। इस प्रकार तत्वों के श्रेणी में विन्यास (Arrangement) को कभी-

कभी सक्रियता श्रेणी (Activity Series) भी कहते हैं। इस श्रेणी के प्रयोग से हम किसी विशेष तत्व की अपचयन अथवा ऑक्सीकरण क्षमता की तुलना कर सकते हैं। इस श्रेणी में ऊपर वाली धातु इससे नीचे रखी गई धातु से जलीय विलयन में अधिक अच्छी अपचायक है। अतः जिंक उनके जलीय विलयनों में से टिन, लैड, कापर तथा इससे नीचे रखी गई अन्य धातुओं को विस्थापित कर सकता है। परंतु इन्हीं परिस्थितियों में टिन, Zn को Zn^{2+} के विलयन से विस्थापित नहीं कर सकता।

हमने अभी देखा है कि कोई धातु अपने आयनों के संपर्क में अर्द्ध सेल बनाता है तथा जब हम दो अर्द्ध सेलों को लवण सेतु से जोड़ते हैं तो हमें एक विद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cell) मिलता है। उदाहरणार्थ डेनियल सेल दो अर्द्ध सेलों से बना है : $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$ तथा $Cu/Cu^{2+}(aq)$ सेल को बताने के लिए परिपाटी के अनुसार अर्द्ध सेल जिसमें आक्सीकरण होता है, उसे बाईं ओर लिखते हैं यह इलेक्ट्रोड ऐनोड बनाता है, तथा दूसरा अर्द्ध सेल जिसमें अपचयन होता है, उसे दाईं ओर लिखते हैं तथा यह इलेक्ट्रोड कैथोड बनाता है।

इलेक्ट्रोडों के रूप में कैथोड अथवा ऐनोड के कार्य करने का निर्णय इसके इलेक्ट्रोड विभव के आधार पर किया जाता है। डेनियल सेल निम्न प्रकार निरूपित होता है :



$$Zn(s)/Zn^{2+}(aq) \; || \; Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$$

—(ऐनोड) + कैथोड

/ —यह दो भिन्न-भिन्न प्रावस्थाओं जैसे ठोस/विलयन अथवा गैस/विलयन के अंतरापृष्ठ (interface) को अंकित करता है।

|| —यह विद्युत चालकता सहित भौतिक पृथक्करण को सूचित करता है जैसे, संरंध्र पात्र, लवण सेतु, आदि।

सारणी 10.1

मानक इलेक्ट्रोड विभव (298 K पर)

तत्व	इलेक्ट्रोड अभिक्रिया	E°_{298} (वोल्ट)
Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	– 3.05
K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	– 2.93
Ba	$Ba^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ba(s)$	– 2.90
Ca	$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	– 2.87
Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	– 2.71
Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	– 2.37
Al	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	– 1.66
H_2	$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	– 0.83
Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	– 0.76

सारणी 10.1 (जारी)

तत्व	इलेक्ट्रोड अभिक्रिया	E°_{298} (वोल्ट)
Cr	$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	– 0.74
Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	– 0.44
Cd	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	– 0.40
Pb	$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{-2}(aq)$	– 0.31
Co	$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	– 0.28
Ni	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	– 0.25
Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	– 0.14
Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	– 0.13
H_2	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ (मानक इलेक्ट्रोड)	– 0.00
Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+ 0.34
I_2	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+ 0.54
Fe	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+ 0.77
Hg	$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+ 0.79
Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+ 0.80
Hg	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	+ 0.185
Br_2	$Br_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+ 1.08
O_2	$1/2\,O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 3H_2O$	+ 1.23
Cl_2	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 1.36
Au	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+ 1.42
Mn	$MnO_4^+(aq) + 8H_3O^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$	+ 1.51
F_2	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+ 2.87

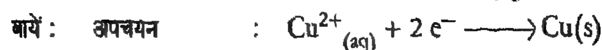
सेल के मानक अवस्था में विद्युत वाहक बल E° को निम्नलिखित ढंग से बताया जाता है :

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{दायां}} - E^{\circ}_{\text{बायां}}$$

डेनियल सेल की सेल अभिक्रियाएं है,



दायें : आक्सीकरण : $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$



बायें : अपचयन : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$



परिणामी अभिक्रिया $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

यहां पर $E^{\circ}_{\text{दायां}}$ तथा $E^{\circ}_{\text{बायां}}$ दायें तथा बायें इलेक्ट्रोडों (अथवा अर्द्ध सेलों) के मानक इलेक्ट्रोड विभवों को प्रदर्शित करते हैं। (मूर्धांक (Superscript) ° मानक अवस्था को बताता है) डेरियल सेल में मानक इलेक्ट्रोड विभवों को $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)(1\ mol\ L^-)$ तथा $Cu(s)/Cu^{2+}(aq)$ $(1\ mol\ L^{-1})$ के

लिए मान − 0.76 V तथा 0.34 V हो तो

$$E^\circ \text{ सेल} = E^\circ_{\text{दायां}} - E^\circ_{\text{बायां}} = 0.34\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = 1.10\text{ V}$$

यदि आप सारणी 10.1 को ध्यान से देखें तो आप पाएंगे कि मानक इलेक्ट्रोड विभव अपचयन अभिक्रियाओं के संगत हैं। इसीलिए पहले उन्हें "मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव" (Standard Reduction Electrode Potential) कहा जाता है। वे अभिक्रियाएं जो विपरीत ढंग से लिखी जाती हैं, जैसे कि ऑक्सीकरण अभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रोड विभव को **मानक ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड विभव** के रूप में प्रकट किया जाता था। अपचयन इलेक्ट्रोड विभव की तुलना में इस विभव का परिमाण समान परंतु विपरीत चिन्ह का होगा। उदाहरणार्थ, यदि इलेक्ट्रोड की अभिक्रिया, $Zn/Zn^{2+}(aq)$ के लिए अपचयन विभव −0.76 V है, तो इसका ऑक्सीकरण विभव ऑक्सीकरण अभिक्रिया $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ के लिए 0.76 V होगा। इलेक्ट्रोड विभवों का मानक अपचयन विभवों तथा मानक ऑक्सीकरण विभवों के पदों में सारणीकरण अब प्रयोग में नहीं है। इंटरनेशनल यूनियन आफ प्योर एण्ड एप्लाइड केमिस्ट्री (IUPAC) के अनुसार **(मानक विभव पद)** उन्हीं अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होना चाहिए जिन्हें अपचयन अभिक्रियाओं के रूप में लिखा जाता है।

अर्द्ध सेलों के विभिन्न प्रकार के संयोग से हम कई विद्युत रासायनिक सेल बना सकते हैं। ऐसे सेलों की मानक अवस्था में EMF की गणना करने के लिए हम समीकरण का प्रयोग करते हैं।

$$E^\circ = E^\circ_{\text{दायां}} - E^\circ_{\text{बायां}}$$

धातुओं की भांति, अधातुओं के मानक इलेक्ट्रोड विभव भी निर्धारित किए जा सकते हैं। अधातु जलीय विलयन में ऋणात्मक आयन बनाते हैं। क्लोरीन का मानक इलेक्ट्रोड विभव एक इलेक्ट्रोड के प्रयोग द्वारा निर्धारित किया जा सकता है जिसमें क्लोरीन गैस को एक वायुमंडलीय दाब पर 1M क्लोराइड आयन के विलयन के साथ साम्य पर रखा जाता है, $Cl_2\,(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$। ब्रोमीन, आयोडीन आदि के मानक इलेक्ट्रोड विभव भी धातु/धातु आयनों के मानक इलेक्ट्रोड विभवों के साथ सारणी 10.1 में दिए गए हैं।

परिवर्ती संयोजकता वाले धातुओं के लिए उस आयन का जो दूसरे भिन्न आवेश के आयन से साम्य में है, रेडॉक्स विभव निर्धारित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, आयरन दो अवस्थाओं में मिलाता है,


Fe^{+2} तथा Fe^{+3}

निकाय $Fe^{2+}aq/Fe^{3+}(aq)$ का रेडॉक्स विभव नीचे दिये गये सेल के EMF मापने से मिलता है जिसमें प्लैटिनम का तार निष्क्रिय इलेक्ट्रोड है :


$Pt, H_2(g)/H_3O^+(aq) \;||\; Fe^{3+}(aq); Fe^{2+}(aq)/Pt$

10.4. EMF की सांद्रता तथा ताप पर निर्भरता

जिस रूप में किसी धातु का इलेक्ट्रोड विभव धातु की आयन-सांद्रता तथा ताप से संबंधित है, वह नर्स्ट समीकरण (Nernst Equation) से प्राप्त होता है,

$$E = E^{\circ} + \frac{RF}{nF} \ln [M^{n+}(aq)]$$

यहां E इलेक्ट्रोड विभव, E° मानक इलेक्ट्रोड विभव (298 K पर धातु आयन, M^{n+} के 1 मोल विलयन के लिए) है; R गैस स्थिरांक, है तथा इसका मान 8.31 J k^{-1} mol^{-1} होता है, T केल्विन में ताप है, n धातु की संयोजकता है, F फैराडे (= 96500 कूलम्ब) है और ln प्राकृतिक लघुगणक (e आधार पर) सूचित करता है। धातु आयन के विभिन्न सांद्रता पर इलेक्ट्रोड विभव को माप कर दिए गए समीकरण को जांचा जा सकता है ऊपर दिए गए समीकरण को सत्यापित करने के लिए धातु /धातु आयन अर्द्ध सेल को लवण सेतु द्वारा मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ा जाता है। डेनियल सेल के (Daniel Cell) बारे में एक बार पुनः विचार करते है।



$$ZnS/Zn^{2+}(aq) \,||\, Cu^{2+}(aq)/ Cu(s)$$

दायें ओर के अर्ध सेल का इलेक्ट्रोड विभव

$$E_{दायां} = E^{\circ}_{दायां} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}(aq)]$$

अब सेल विभव E को लिख सकते है,

$$E = E_{दायां} - E_{बायां} = E^{\circ}_{दायां} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}(aq)]$$

$$-\left\{ E^{\circ}_{बायां} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}(aq)] \right\}$$

$$= (E^{\circ}_{दायां} - E^{\circ}_{बायां}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

मानक इलेक्ट्रोड विभवों के मान को प्रतिस्थापित करने तथा प्राकृतिक लघुगणक को 10 के आधार पर परिवर्तित करने पर,

$$E_{(वोल्ट)} = 1.1 + \frac{2.303\, RT}{2F} \log \frac{[Cu^{2+}(aq)]}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$= 1.1 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Cu^{+2}(aq)]}{[Zn^{+2}(aq)]}$$

298 K पर (R,T,F के मान प्रतिस्थापित करने के साथ)।
मान लें कि 298 K ताप पर कापर सल्फेट विलयन की सांद्रता 0.01 M तथा जिंक सल्फेट की 0.1 M हैं। सेल के EME की गणना R, T, n, F के मानों तथा Cu^{+2} तथा Zn^{+2} आयनों के सांद्रता कों उपरोक्त समीकरण में प्रतिस्थापन से की जा सकती है,

यहाँ $[Cu^{+2}(aq)] = 0.01$ M तथा $[Zn^{+2}(aq)] = 0.1$ M

इसलिए, $$E = 1.1 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{0.1}$$

$$= 1.1 + 0.0295 \log \frac{1}{10}$$

$$= 1.1 - 0.0295 = 1.07 \text{ V}$$

डेनियल सेल में जिंक तथा कापर की संयोजकता समान अर्थात् 2 है। अब हम $Ni(s)/Ni^{2+}(aq) || Ag^{+}(aq)/Ag$ सेल को लेते हैं जिसमें दोनों अर्ध सेलों में प्रयोग होने वाली धातुओं की संयोजकता अलग-अलग हैं।



$$Ni(s)/Ni^{2+}(aq) || Ag^{+}(aq)/Ag(s)$$

सेल अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं,



$$Ni(s) + 2\,Ag^{+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

सिल्वर तथा निकल अर्ध सेलों के इलेक्ट्रोड विभव निम्नलिखित प्रकार से प्राप्त किये जाते हैं :

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln [Ag^{+}(aq)]; n = 1$$

अथवा $$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{2F} \ln [Ag^{+}(aq)]^{2}$$

तथा $$E_{Ni} = E^{\circ}_{Ni} + \frac{RT}{2F} \ln [Ni^{2+}(aq)]; n = 2$$

Ag/Ag (aq) का इलेक्ट्रोड विभव लिखने में हमें ध्यान-पूर्वक सांद्रता तथा संयोजकता के मान को प्रतिस्थापित करना चाहिए। अभिक्रिया होते समय निकल के एक परमाणु से दो इलेक्ट्रान निकलते हैं तथा इसलिए सिल्वर आयन के अपचयन, $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$ को दो से गुणा करना चाहिए जिससे इलेक्ट्रान संतुलित हो जाएं। परंतु ध्यान रहे कि गुणा करने में $E°_{Ag}$ का मान अपरिवर्तित रहता है।

यदि सेल को कार्य करने दिया जाए तो सिल्वर निक्षेपित हो जाता है तथा Ni^{2+} आयन बनते हैं। इन अवस्थाओं में सेल की EMF निम्न प्रकार से लिखते हैं,

$$E_{(\text{वोल्ट})} = E_{\text{दायां}} - E_{\text{बायां}}$$

$$= E°_{Ag} + \frac{RT}{2F} \ln [Ag^+ (aq)]^2 - \{E°_{Ni} + \frac{RT}{2F} \ln [Ni^{2+} (aq)]\}$$

$$= (E°_{Ag} - E°_{Ni}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ag^+ (aq)]^2}{[Ni^{2+} (aq)]}$$

$$= 1.05 + 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{[Ag^+ (aq)]^2}{[Ni^{2+} (aq)]}$$

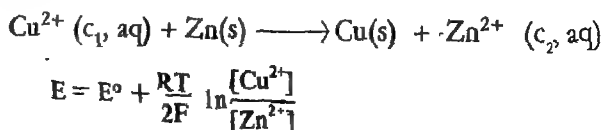
$$\{\text{यहाँ पर } E°_{Ag} - E°_{Ni} \ [0.80 - (-0.25)] = 1.05 \text{ V है}\}$$

अतः किसी सेल का EMF निकालने के लिए हमें दोनों सेलों में होने वाली अभिक्रियाओं तथा अभिकारकों की सांद्रता का ध्यान रखना पड़ता है।

10.5 विद्युत अपघटन

विद्युत रासायनिक सेल ऐसे उदाहरण हैं जिनमें रासायनिक ऊर्जा वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित होती है। वास्तव में सेल अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा के परिवर्तन तथा सेल के EMF में निम्न संबंध है।

डेनियल सेल के लिए



$$Cu^{2+} (c_1, aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+} (c_2, aq)$$

$$E = E° + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$
$$\Delta G = -nEF$$

तथा $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$

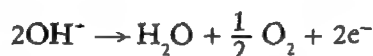
यह आश्चर्यजनक नहीं है क्योंकि एकक 8 में हमने मुक्त ऊर्जा के परिवर्तन को अधिकतम प्राप्य कार्य बताया था तथा कुल प्राप्त रासायनिक उर्जा को निष्कासित करने के लिए सबसे अच्छी विधि विद्युत रासायनिक सेल बनाने की है, तथा इससे अत्यन्त कम धारा लेकर विसर्जित करते है।

इसके विपरीत विद्युत अपघट्यों में से विद्युत प्रवाहित करने पर कुछ अवस्थाओं में रासायनिक परिवर्तन होते हैं। उदाहरणार्थ, हंफ्रे डेवी (Humphrey Davy) (1807) ने पोटैशियम तत्व को गलित पोटेशियम हाइड्राक्साइड में विद्युत धारा प्रवाहित करके प्राप्त किया। ठोस पोटैशियम हाइड्राक्साइड में यद्यपि K^+ तथा OH^+ आयन मिलते हैं, परन्तु वे गति के लिए मुक्त नहीं है। जब लवण विलयन मे होता है तो K^+ तथा OH^- आयन संचलन के लिए मुक्त हैं तथा वे विद्युत का संचालक हैं। धनात्मक आयन कैथोड की ओर चलते हैं जहाँ अपचयन (इलेक्ट्रॉनो का जुड़ना) होता है,



$$K^+ + e \rightarrow K \text{ (धातु)}$$

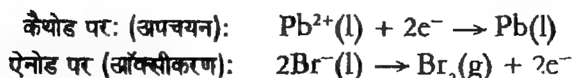
तथा ऋणात्मक आयन ऐनोड की ओर चलते हैं, जहाँ ऑक्सीकरण होता है,



$$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$$

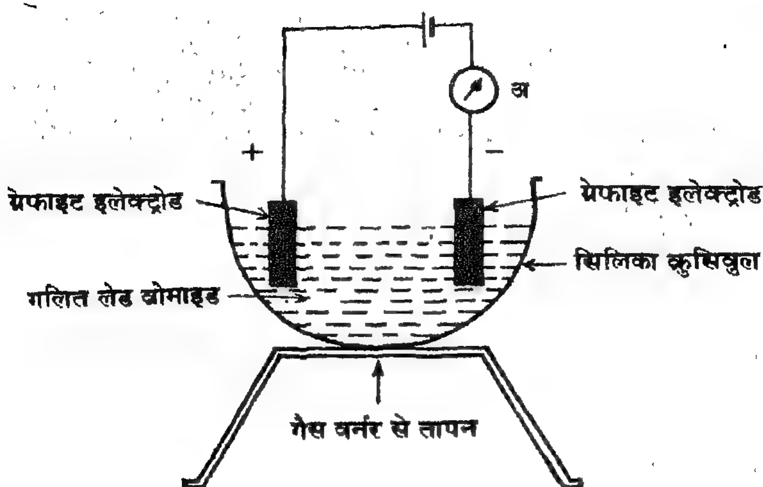
विद्युत अपघट्यों में से विद्युत का प्रवाह जिससे रासायनिक परिवर्तन होते हैं, विद्युत अपघटन कहलाता है, तथा सेल जिसमें विद्युत अपघटन होता है, उसे विद्युत अपघटनी सेल कहते हैं। कई अन्य धातुएँ जैसे Na, Ba, Sr, Ca, तथा Mg को इसी प्रकार अलग किया जा सकता है।

विद्युत अपघटन की परिघटना को समझने के लिए हम ठोस लेड ब्रोमाइड को सिलिका क्रूसिबल में लेकर इसमें दो ग्रेफाइट के इलेक्ट्रोड डालते हैं (ये टार्च सेलों जिनका प्रयोग हो चुका हैं, से प्राप्त किए जा सकते हैं)। एक डी.सी. वोल्टता का स्रोत, जैसे दो टार्च सेलों को सीरीज़ में अमीटर द्वारा इलेक्ट्रोड से जोड़ने पर (चित्र 10.6) कोई विद्युत धारा नहीं मिलती। क्रूसिबल को गर्म करने पर जब ठोस पिघलता है तो विद्युत धारा प्रवाहित होती है तथा एक लाल भूरी गैस (ब्रोमीन) ऐनोड पर निकलती है तथा धात्विक लेड कैथोड पर निक्षेपित होता है। विद्युत अपघटन में इलेक्ट्रोडों पर निम्नलिखित अभिक्रियाएं होती हैं:



कैथोड पर: (अपचयन): $Pb^{2+}(l) + 2e^- \rightarrow Pb(l)$

ऐनोड पर (ऑक्सीकरण): $2Br^-(l) \rightarrow Br_2(g) + 2e^-$



ऐनाड (+) पर = आक्सीकरण ($2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2\,e$)
(+)
कैथोड (−) पर = उपचयन ($Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$)
(−)

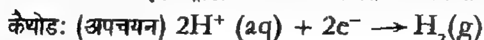
चित्र 10.6 *गलित लैड ब्रोमाइड का* वैद्युत अपघटन

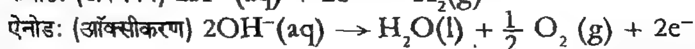
क्योंकि **धनात्मक आवेश वाले आयन** विद्युत अपघटनी सेल में कैथोड की ओर जाते हैं, इसलिये उन्हें कटायन (Cation) कहते हैं। ऋणात्मक आवेश वाले आयन ऐनोड की ओर जाते हैं तथा वे ऐनायन (Anion) कहलाते हैं। कुछ कटायन (धनायन) तथा ऐनायन (ऋणायन) नीचे दिए गए हैं।


धनायन = Pb^{2+}, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}


ऋणायन = SO_4^{2-}, OH^-, Br^-, I^-, Cl^-

यदि एक पानी का बीकर जिसमें दो ग्रैफाइट इलेक्ट्रॉड दो टार्च सेलो से सीरीज़ में जुड़े हैं (जैसी व्यवस्था चित्र 10.6 में दिखाई गई है) मे अमीटर मापने योग्य धारा नही बताता। ऐसा इसलिए है कि जल विद्युत का अच्छा चालक नहीं है। कुछ बूंदे तनु सल्फ्यूरिक अम्ल डालने से विलयन विद्युत का चालक बन जाता है तथा ऐनोड पर ऑक्सीजन तथा कैथोड पर हाइड्रोजन उत्पादित होते हैं (चित्र 10.7)। उत्पादित ऑक्सीजन का आयतन यदि ध्यानपूर्वक मापा जाए तो हाइड्रोजन के आयतन से आधा पाया जाता है। वास्तव में इस प्रेक्षण ने पहले के वैज्ञानिकों को यह स्थापित करने में सहायता दी कि जल का अणु सूत्र H_2O है। यहाँ पर यह कहना पर्याप्त हैं कि दोनों इलेक्ट्रोडों पर निम्नलिखित अभिक्रिया होती हैं:


कैथोड: (अपचयन) $2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$


ऐनोड: (ऑक्सीकरण) $2OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2e^-$

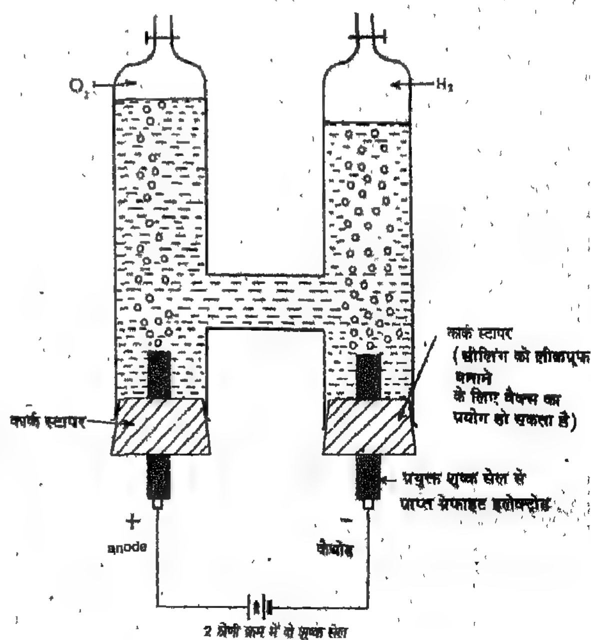
OH^- का ऑक्सीकरण होता है न कि SO_4^{2-} का जो अम्लीकृत जल में उपस्थित है। इसको मानक रेडॉक्स विभव सारणी के अध्ययन से समझा जा सकता है। परंतु हम इसके विवरण को अगले वर्ष के अध्ययन तक के लिए स्थगित करते हैं।

रासायनिक अभिक्रिया की सीमा सेल में से प्रवाहित हुए विद्युत आवेश की मात्रा (यह प्रवाह की गई धारा तथा समय के आनुपातिक होती है) तथा रासायनिक अभिक्रिया पर निर्भर करती है (चाहे रेडॉक्स अभिक्रिया में एक अथवा अधिक इलेक्ट्रॉन भाग लेते हों)। माइकेल फैराडे (Michael Faraday) (1833) ने विद्युत अपघटन के प्रसिद्ध नियम दिए जो रासायनिक परिवर्तन की सीमा को धारा प्रवाह के समय तथा रासायनिक अभिक्रिया से संबंधित करते हैं तथा हम उनके बारे में उच्च कक्षाओं में विचार करेंगे।

विद्युत अपघटन का उद्योगों में अनिवार्य योगदान हैं। हाइड्रोजन के उत्पाद के अतिरिक्त यह सोडियम पौटेशियम, मैग्नीशियम, शुद्ध कॉपर, ऐलुमिनियम तथा अधातु जैसे क्लोरीन के उत्पाद में भी काम में आता है। यह हैवी वाटर बनाने के भी काम आता है। कई कार्बनिक रेडॉक्स अभिक्रियाएं विद्युत अपघटन द्वारा की जाती हैं।

10.6 ऑक्सीकरण अंक

ऑक्सीकरण तथा अपचयन की धारणा को इलेक्ट्रॉन परिवर्तन के पदों में जिसे हमने खंड 10.1 में बताया है, सरलता से आयनिक अभिक्रियाओं पर लागू किया जा सकता है। फिर भी सहसंयोजक यौगिकों में हम सरलता से रेडॉक्स परिवर्तनों को इलेक्ट्रॉन अंतरण के पदों में स्पष्ट नहीं कर सकते। सुविधा के लिए रसायनज्ञों ने ऑक्सीकरण-अपचयन परिघटनाओं को सहसंयोजक अथवा आयनिक यौगिकों में बताने के लिए स्वेच्छापूर्वक एक निकाय को अपनाया है। इस निकाय को बताने के लिए ऑक्सीकरण अंक (अथवा ऑक्सीकरण अवस्था) की जानकारी की आवश्यकता है। किसी तत्व के ऑक्सीकरण अंक में परिवर्तन बताता है कि ऑक्सीकरण अथवा अपचयन हुआ है। यौगिक में परमाणु अथवा आयन पर कुछ स्वेच्छापूर्वक नियमों के अनुसार आवेश को ऑक्सीकरण अंक कहते हैं। (सहसंयोजक जाति के बारे में यह संख्या कल्पित है)। यह संख्या लगभग इलेक्ट्रॉनों की संख्या के समान है जो परमाणु के संयोजक कोश में होते हैं, तथा जो उस परमाणु द्वारा यौगिक में बंध बनाते समय पूर्णतया अथवा अधिकांश स्तर तक प्राप्त होते अथवा खो जाते हैं)।



चित्र 10.7 अम्लीकृत जल के वैद्युत अपघटन का उपकरण

ऑक्सीकरण अंक निर्दिष्ट करने के नियम: किसी परमाणु, अणु अथवा आयन के ऑक्सीकरण अंक निर्दिष्ट करने के लिए कुछ नियम हैं। ये नियम निम्नलिखित हैं$_2$

(1) किसी तत्व का ऑक्सीकरण अंक इसकी तात्विक अवस्था में शून्य (0) है। उदाहरणार्थ H_2, P_4, S_8, O_2, Fe, Br_2 तथा Ag का ऑक्सीकरण अंक शून्य है।

(2) किसी तत्व का अकेले (एक परमाणुक) आयन का ऑक्सीकरण अंक उस आयन पर आवेश के बराबर हैं। उदाहरणार्थ, K^+ का ऑक्सीकरण अंक 1; Ca^{2+} : +2; Al^{3+} : + 3; तथा Cl^- : −1 है।

(3) तत्वों का ऑक्सीकरण अंक यौगिकों अथवा यौगिक आयनों में निम्नलिखित प्रकार परिकलित किया जा सकता है :

(i) हाइड्रोजन का ऑक्सीकरण अंक +1 तथा आक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक −2 से लगभग इनके सभी यौगिकों में निर्दिष्ट किया जाता है। अपवाद तब मिलते हैं जब हाइड्रोजन सक्रिय धातुओं के साथ यौगिक बनाती है जिन्हें धातु हाइड्राइड कहते हैं। उदाहरणार्थ KH, MgH_2, CaH_2 तथा LiH इन यौगिकों में हाइड्रोजन का ऑक्सीकरण अंक −1 है। इसी प्रकार ऑक्सीजन में अपवाद मिलते हैं जब वह परॉक्साइड तथा फ्लुओराइड बनाती है। Na_2O_2 (सोडियम परॉक्साइड) तथा H_2O_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक −1 है। OF_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक +2 है।

(ii) फ्लोरीन अधिकतम ॠणात्मक तत्व है तथा इसे इसके सभी यौगिकों में −1 ऑक्सीकरण अंक से निर्दिष्ट किया जाता है। अन्य हैलोजनों के लिए ऑक्सीकरण अक सदा −1 है, केवल जब वे अपने से अधिक ॠणात्मक हैलोजन अथवा ऑक्सीजन से जुडे होते हैं। उदाहरणार्थ IF_2 में आयोडीन का ऑक्सीकरण अंक +7 है।

(iii) क्षार धातुओं का ऑक्सीकरण अंक उनके सभी यौगिकों में +1 है तथा क्षारीय मृदा धातुओं का ऑक्सीकरण अंक उनके सभी यौगिकों में +2 है।

(4) एक उदासीन अणु में सभी परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों का बीजीय योग शून्य (0) होता है। यदि पदार्थ अणु की अपेक्षा आयन है, तो उस आयन में परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों का बीजीय योग आयन के आवेश के तुल्य होना चाहिए।

इन नियमों को लागू करके हम किसी तत्व के उसके अणु अथवा आयन में ऑक्सीकरण अंक की गणना कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, H_2S में दो हाइड्रोजन परमाणु हैं तथा प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक +1 है, इसलिये सल्फ़र का ऑक्सीकरण अंक −2 है। सल्फेट आयन (SO_4^{-2}) में प्रत्येक ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक −2 है। अत: सभी ऑक्सीजनों को गिनने पर हम पाते हैं $4\times(-2) = -8$। सल्फर का ऑक्सीकरण अक +6 होना चाहिए ताकि सभी पांचों परमाणुओं का बीजीय योग $(+6-8) = -2$ होना चाहिए, यह आयन पर आवेश के समान है।

उदाहरण 10.1

ऊपर दिए गए नियमों की सहायता से निम्नलिखित यौगिकों तथा आयनों के सभी परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों की गणना करें:



$$CO_2, SiO_2, Na_3PO_4, ClO_4^-, Cr_2O_7^{2-}, Pb_3O_4, CH_2Cl_2$$

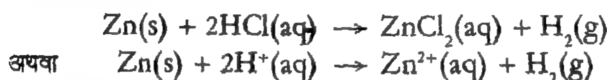
हल :

		ऑक्सीकरण अंक	परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या
CO_2	प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल ऑक्सीजन = −4	कुल आवेश (=0)−(कुल ऑक्सीजन= −4) कार्बन = +4	O −2 C +4
SiO_2	प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल ऑक्सीजन = −4	कुल आवेश (=0)−(कुल ऑक्सीजन= −4) सिलिकोन = +4	O −2 Si +4
Na_3PO_4	प्रत्येक सोडियम +1 कुल सोडियम +3 प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल सोडियम +3 ऑक्सीजन = −5	कुल आवेश (= 0) (कुल सोडियम + ऑक्सीजन = −5) फास्फोरस = +5	Na +1 O −2 P +5
ClO_4^-	प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल ऑक्सीजन = −8	कुल आवेश (= −1)−(कुल ऑक्सीजन = −8) क्लोरीन = +7	O −2 Cl +7
$Cr_2O_7^{2-}$	प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल ऑक्सीजन = −14	कुल आवेश (= −2) (कुल ऑक्सीजन = −14) कुल क्रोमियम = + 12 प्रत्येक क्रोमियम = +6	O −2 Cr +6
Pb_3O_4	प्रत्येक ऑक्सीजन −2 कुल ऑक्सीजन = −8	कुल आवेश (=0) (कुल ऑक्सीजन = −8) कुल लैड = +8 प्रत्येक लैड = $+\frac{8}{3}$	O −2 Pb $\frac{8}{3}$

CH_2Cl_2	प्रत्येक हाइड्रोजन +1 कुल हाइड्रोजन +2 प्रत्येक क्लोरीन −1 कुल क्लोरीन −2 ——————— कुल हाइड्रोजन + क्लोरीन = 0	कुल आवेश (=0) −(कुल हाइड्रोजन + क्लोरीन = 0) ——————— कार्बन =0	H +1 Cl −1 C 0

10.6.1 ऑक्सीकरण अंक के पदों में रेडॉक्स अभिक्रियाएं

किसी अभिक्रिया को रेडॉक्स अभिक्रिया तभी कहते हैं जब उसमें ऑक्सीकरण अंक का परिवर्तन हो। आइए हम जिंक तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया का अध्ययन करें :

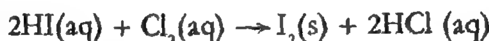


$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

अथवा $$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

इस अभिक्रिया में जिंक दो इलेक्ट्रॉन देकर Zn^{2+} (aq) में परिवर्तित हो जाता है तथा इसका ऑक्सीकरण होता है। H^+ आयन इलेक्ट्रॉन लेता है तथा इसलिए अपचयित होता है। जिंक अपचायक है तथा H^+ ऑक्सीकरक है। अब हम इस अभिक्रिया पर ऑक्सीकरण अंकों की सहायता से विचार करें।

हम पाते हैं कि जिंक का ऑक्सीकरण अंक 0 से +2 तक बढ़ता है तथा यह ऑक्सीकृत होता है। इसके अतिरिक्त H^+ का ऑक्सीकरण अंक +1 से 0 तक घटता है तथा यह अपचयित होता है। अतः हम इस निर्णय पर पहुँचते हैं कि ऑक्सीकरण में ऑक्सीकरण अंक बढ़ता है तथा अपचयन में ऑक्सीकरण अंक घटता है। इसको और समझाने के लिए हम कुछ अन्य उदाहरण लेते हैं तथा दिए गए तत्व के ऑक्सीकरण अंक की गणना कर के ऑक्सीकरण तथा अपचयन के बारे में निर्णय लेते हैं :



$$2HI(aq) + Cl_2(aq) \rightarrow I_2(s) + 2HCl\ (aq)$$

ऑक्सीकरण अंकों में परिवर्तन :

I= −1 से 0 तक; Cl : 0 से −1 तक; H : +1 से +1 (कोई परिवर्तन नहीं)



$$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 2Mn + 2Al_2O_3$$

ऑक्सीकरण अंकों में परिवर्तन :

Mn^{+2} + 4 से 0; Al = 0 से 3 तक ; O : −2 से 2 तक

ऑक्सीकरण अंकों में परिवर्तन,

Mn : +7 से 2 तक ; 0 : −2 से −2 तक ; Cl −1 से 0 तक

ऑक्सीकरण अंकों के आधार पर हम उपरोक्त समीकरणों में पाते हैं कि :

(अ) HI का आयोडिन **ऑक्सीकृत होती है तथा क्लोरीन अपचयित होती है,**

(ब) **मैगनीज़ MnO_2 में अपचयित होती है,** तथा ऐलुमिनियम **ऑक्सीकृत** होती है, तथा

(ग) **मैगनीज़ MnO_2 में अपचयित होता है तथा** Cl^- ऑक्सीकृत होता है।

10.6.2 ऑक्सीकरण अंक तथा नामपद्धति

रोमन संख्यांक जो धातुओं के यौगिकों को नाम देने के काम आते हैं, वास्तव में इन तत्वों के ऑक्सीकरण अंक है। नाम देने की इस प्रणाली को स्टाक अंकन कहते हैं, जो इस अंकन को बनाने वाले रसायनज्ञ के नाम पर रखा गया है। उदाहरणार्थ, कॉपर के दो ऑक्साइडो, Cu_2O तथा CuO में कॉपर के ऑक्सीकरण अंक क्रमशः 1 तथा 2 हैं। ये यौगिक कॉपर (I) तथा कॉपर (II) ऑक्साइड की भांति जाने जाते हैं। यह अंकन उन **धातुओं में काम आता है जिनकी ऑक्सीकरण अवस्था अथवा ऑक्सीकरण अंक एक से अधिक प्रकार का होता है। इसकी व्याख्या के लिए कई अन्य उदाहरण लिये जा सकते हैं :**

Mn_2O_7 को लिखते है, मैगनीज (VII) ऑक्साइड; V_2O_5 को वैनेडियम (V) ऑक्साइड; $K_2Cr_2O_7$ को पोटैशियम डाइक्रोमेट (VI), Cr_2O_3, को क्रोमियम (III) ऑक्साइड; Na_2CrO_4 को सोडियम क्रोमेट (VI); $Fe_2(SO_4)_3$ को आयरन (III) सल्फेट, $FeSO_4$ को आयरन (II) सल्फेट आदि। स्टॉक अंकन प्राय. अधातुओ के लिये प्रयुक्त नही होता। यौगिक जैसे PCl_3 तथा PCl_5 की पहचान क्रमश. फास्फोरस ट्राइक्लोराइड तथा फास्फोरस पेटाक्लोराइड नामो द्वारा होती है।

10.7 ऑक्सीकरण-अपचयन समीकरणों को संतुलित करना

आप ने पाया होगा कि विद्युत रासायनिक सेलो में रेडॉक्स को संतुलित करना सरल है तथा इसे साधारण प्रक्रियाओं द्वारा किया जाता है। ऐसी अभिक्रियाएँ वास्तव मे दो पदो मे होती है तथा हम उन्हे दो अर्द्ध सेलो द्वारा अकित करते है। ऑक्सीकरण एक अर्द्ध सेल में तथा अपचयन दूसरे अर्द्ध सेल मे होता है। अवैद्युतीय रासायनिक अभिक्रियाओं को भी सतुलित करने के लिए हम अर्द्ध समीकरणो का प्रयोग करते है, तथा इस बात पर ध्यान नही देते कि कुल अभिक्रिया दो पदो में होती है, अथवा नही। ऐसी रेडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित करने के लिए

हम पहले संतुलित अर्द्ध समीकरण लिखते हैं;

तब अर्द्ध समीकरणों को जोड़ कर संतुलित अभिक्रिया समीकरण बनाया जाता है;

रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करने के लिए कुछ सामान्य नियम हैं जिन्हे अपनाना चाहिए।

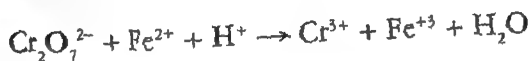
(i) **ऑक्सीकारकों तथा अवकारकों का अणु सूत्र तथा अपचयित** तथा ऑक्सीकृत उत्पाद का सूत्र **ज्ञात होना चाहिए।**

(ii) **इसे संहति संरक्षण के नियम के विरुद्ध नहीं होना चाहिए** अर्थात् समीकरण के एक ओर के **प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या दूसरी ओर के संगत तत्वों के परमाणुओं की संख्या के समान होनी चाहिए।**

(iii) इसमें आवेश का संरक्षण भी नहीं बिगड़ना चाहिए। ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया में उत्पन्न सभी इलेक्ट्रॉन अपचयन अर्द्ध क्रिया में प्रयोग हो जाने चाहिए।

ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाएं अम्लीय, क्षारीय अथवा उदासीन विलयनों में होती हैं। अम्लीय तथा क्षारीय विलयनों में रेडॉक्स अभिक्रियाओं के संतुलित करने की विधि थोड़ी भिन्न है। यदि H^+ अथवा कोई अन्य अम्ल समीकरण के किसी ओर मिलता है तो अभिक्रिया अम्लीय विलयन में होती है, यदि OH^- अथवा कोई क्षार समीकरण के किसी ओर मिलता है तो विलयन क्षारीय है। यदि न तो H^+, OH^- और न ही कोई अम्ल अथवा क्षार उपस्थित है, तो विलयन उदासीन होता है।

रेडॉक्स अभिक्रिया के संतुलित करने की विधि को उदाहरण सहित समझाने के लिए हम अम्लीय विलयन में आयरन (II) आयनों तथा डाइक्रोमेट आयनों के बीच अभिक्रिया को लेते हैं तथा इस अभिक्रिया से प्राप्त समीकरण को संतुलित करते हैं :

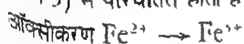


$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{+3} + H_2O$$

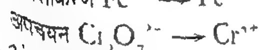
अब हम इसका अध्ययन कई पदो मे करते है।

पद —1: *उन तत्वो को लें जिनके ऑक्सीकरण अक परिवर्तित होते हैं :*

$Cr_2O_7^{2-}$ (Cr का ऑक्सीकरण अक $= +6$) है क्रोमियम (ऑक्सीकरण अंक $= +3$) में परिवर्तित होता है। Fe^{2+} भी (आयरन का ऑक्सीकरण अक $= +2$) Fe^{+3} (ऑक्सीकरण अंक $= +3$) मे परिवर्तित होता है, अत :



ऑक्सीकरण $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

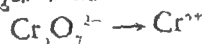


अपचयन $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$

पद—2: *प्रत्येक अर्द्ध समीकरण को अलग से सतुलित करें :*

पहले हम अपचयन अर्द्ध समीकरण के संतुलन को समझते हैं।

(अ) *H तथा O को छोड़कर सभी परमाणुओ के अर्द्ध समीकरण को सतुलित करें :*

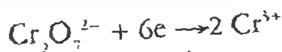


$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

बाए ओर दो क्रोमियम परमाणु तथा दाए ओर एक है, इसलिए,

(ब) *ऑक्सीकरण अक की बाएं तथा दाएं ओर गणना करे। जिस ओर आवश्यकता हो अंतर पूरा करने को इलेक्ट्रॉन जोड़े।*

क्रोमियम का बाए ओर ऑक्सीकरण अंक +6 तथा दाए ओर +3 है। प्रत्येक क्रोमियम परमाणु को तीन इलेक्ट्रॉन मिलने चाहिए। क्योंकि दो क्रोमियम परमाणु हैं, इसलिए छः इलेक्ट्रॉन चाहिए।

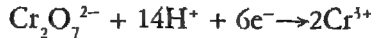


$$Cr_2O_7^{2-} + 6e \rightarrow 2\,Cr^{3+}$$

(स) *अर्द्ध समीकरण को संतुलित करे ताकि दोनों ओर आवेश समान हो .*

क्योंकि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में हो रही है, अत. आयन अधिक धनात्मक आवेश को सतुलित करने के लिये H^+ एक ओर अथवा दूसरी ओर जोड़ा जायेगा। कुल आवेश बायीं ओर —8

है तथा दाएं ओर +6 है इसलिए $14H^+$ आयन आवेश को संतुलित करने के लिए चाहिए,



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}$$

(द) पानी के अणुओं को जोड़कर समीकरण के संतुलन को पूरा करे :

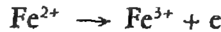
क्योंकि बाएं ओर 14 हाइड्रोजन परमाणु तथा 7 ऑक्सीजन परमाणु हैं, दाएं ओर $7H_2O$ चाहिए:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

अब यह एक संतुलित अर्द्ध समीकरण बन जाता है। परमाणुओं की संख्या तथा आवेश को फिर से गिनें।

आइए अब इन्ही पदों को ऑक्सीकरण अर्द्ध समीकरण को संतुलित करने के लिए लागू करें :



$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$$

(अ) H तथा O को छोड कर सभी परमाणुओं को संतुलित करें : वैसे यहां इसकी आवश्यकता नहीं क्योंकि यह पहले ही संतुलित है।

(ब) आक्सीकरण अंक के अंतर को पूरा करने के लिये और आवश्यकता हो, तो इलेक्ट्रॉनों को जोड़े।

बाएं ओर आयरन का ऑक्सीकरण अंक +2 है तथा दाए ओर +3 है, इसलिए एक इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता है।



$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

(स) आवेश को संतुलित करें।

यह पहले हो चुका है (दोनों ओर कुल आवेश +2 है)।

(द) H_2O^- को जोड़ें।

ऑक्सीजन तथा हाइड्रोजन की अनुपस्थिति में यह पद आवश्यक नहीं है।

पद—3 : दोनों अर्द्ध समीकरणों को जोड़ें। ऐसा करने से पूर्व यह निश्चित कर लें कि ऑक्सीकरण में उत्पन्न इलेक्ट्रान अपचयन में खर्च हुए इलेक्ट्रॉनों के तुल्य है या नहीं। यदि आवश्यकता हो तो अर्द्ध समीकरण को उचित संख्या से गुणा करें।

ऑक्सीकरण ; $6\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

अपचयन ; $1 \times (6e^- + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O)$

जोडे : $6\cancel{e}^- + 6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6\cancel{e}^-$

अंतिम संतुलित समीकरण है,



$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

उदाहरण 10.2

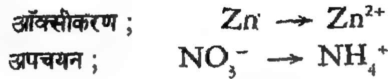
निम्नलिखित समीकरण को क्षारीय विलयन में संतुलित करें :



$$NO_3^- + Zn \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$$

हल :

इस समस्या को संक्षेप में हल करते हैं,



ऑक्सीकरण ; $Zn \rightarrow Zn^{2+}$

अपचयन ; $NO_3^- \rightarrow NH_4^+$

(1) पहले ऑक्सीकरण अर्द्ध क्रिया को लें :

(अ) H और O को छोड़कर सभी परमाणुओं को संतुलित करें : वैसे यह पहले हो चुका है।

(ब) ऑक्सीकरण अंक के अंतर को पूरा करने के लिए इलेक्ट्रॉन जोड़ें।



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

(स) आवेशो को संतुलित करें : यह भी पहले ही हो चुका है।

(द) की आवश्यकता नहीं है।

(2) अब हम अपचयन अर्द्ध समीकरण को ले।



$$NO_3^- \rightarrow NH_4^+$$

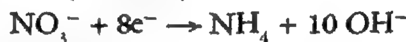
(अ) H तथा O को छोड़कर सभी परमाणुओं को संतुलित करें: यह हो चुका है।

(ब) ऑक्सीकरण अंक के अंतर को पूरा करने के लिए इलेक्ट्रॉन जोड़े (ऑक्सीकरण अंक +5 से ऑक्सीकरण अंक –3 में परिवर्तित होता है। यहां 8 इलेक्ट्रॉनों का अंतर है।



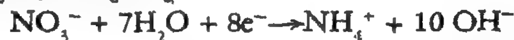
$$NO_3^- + 8e^- \rightarrow NH_4^+$$

(स) आवेशों को संतुलित करें : क्षारीय विलयन में अधिक ऋणात्मक आवेशों को पूरा करने के लिए OH^- आयनों की आवश्यकता है। कुल आवेश बाएं ओर –9 है तथा दाएं ओर वह +1 है। इसलिए 10, OH^- आयन दाएं ओर चाहिए।



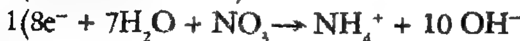
$$NO_3^- + 8e^- \rightarrow NH_4 + 10\,OH^-$$

(स) इसमे पानी के अणु जोड़कर संतुलन पूरा करें।



$$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 10\,OH^-$$

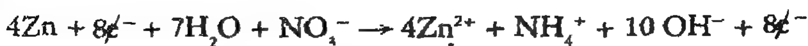
(3) जांच करें कि अर्द्ध समीकरण संहति तथा आवेश में संतुलित हैं कि नहीं तथा इलेक्ट्रॉन दोनों समीकरणों में विपरीत दिशाओं में है कि नहीं।

(4) 

$4(Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-)$

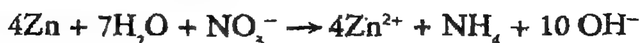
$1(8e^- + 7H_2O + NO_3 \rightarrow NH_4^+ + 10\,OH^-$

जोड़ने पर



$$4Zn + 8e^- + 7H_2O + NO_3^- \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 10\,OH^- + 8e^-$$

अंतिम संतुलित समीकरण निम्नलिखित होगा :



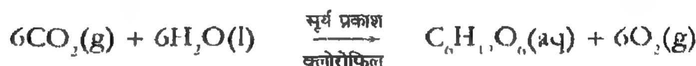
$$4Zn + 7H_2O + NO_3^- \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4 + 10\,OH^-$$

मानव सक्रियता में रसायन के अनेक उपयोगों का आधार ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाएं हैं। कुछ उदाहरण निम्न है:

(i) उचित अपचायकों के प्रयोग द्वारा धातु ऑक्साइड धातुओं में परिवर्तित होते हैं। Fe_2O_3 झोका भट्टी (Blast Furnace) मे कोक के प्रयोग द्वारा आयरन में अपचयित होता है। Al_2O_3 विद्युत अपघट्य सेल में कैथोडी अपचयन द्वारा अपचयित होता है।

(ii) अतंरिक्ष कैप्सयूल की विद्युत ऊर्जा की आवश्यकता हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन के बीच ईंधन सेलों में होने वाली अभिक्रिया से पूरी होती है जो हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन इलेक्ट्रोड वाले विद्युत रासायनिक सेल होते हैं।

(iii) प्रकाश संश्लेषण एक महत्वपूर्ण प्रक्रिया है जिसके द्वारा हरे पौधे कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल को प्रकाश की उपस्थिति में कार्बोहाइड्रेट मे परिवर्तित करते हैं



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow[\text{क्लोरोफिल}]{\text{सूर्य प्रकाश}} C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g)$$

यहाँ CO_2 कार्बोहाइड्रेट मे अपचयित होता है, जल ऑक्सीजन मे ऑक्सीकृत होता है तथा रोशनी से इस क्रिया के लिए ऊर्जा मिलती है।

(iv) **ईंधनों का ऑक्सीकरण हमारी प्रति दिन की आवश्यकताओं को पूरा करने के लिए ऊर्जा का सबसे महत्वपूर्ण उद्गम है।**

ईंधन (लकड़ी, गैस, केरोसीन, पेट्रोल आदि) + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ + अन्य उत्पाद + ऊर्जा। जीवित कोशिकाओं में ग्लूकोज, CO_2 तथा जल में ऑक्सीजन की उपस्थिति में ऑक्सीकृत होता है तथा ऊर्जा निकलती है :



$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) + \text{ऊर्जा}$$

अभ्यास

10.1 निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं को अर्द्ध समीकरणों का प्रयोग कर के लिखे :

(i) $Zn(s) + Pb\,Cl_2(aq) \longrightarrow Pb(s) + Zn\,Cl_2(aq)$
(ii) $2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Fe^{3+}(aq)$
(iii) $2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s)$
(iv) $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Mg\,Cl_2(s)$
(v) $Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

10.2 ऊपर के प्रश्नो को अभिक्रियाओ में बताए.

(1) कौन सा अभिकारक आक्सीकृत होता है ? किस में ?
(2) कौन सा अभिकारक ऑक्सीकारक है ?
(3) कौन सा अभिकारक अपचयित होता है ? किस मे ?
(4) कौन सा अभिकारक अपचायक है ?

10.3 निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं के लिए सही संतुलित समीकरण लिखें तथा अर्द्ध अभिक्रियाओ का प्रयोग करें :

(i) $H_2S + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + S + H^+$
(ii) $I^- + IO_3^- + H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$
(iii) $Bi(s) + NO_3^- + H^+ \longrightarrow NO_2 + Bi^{3+} + H_2O$
(iv) $I^- + O_2(g) + H_2O \longrightarrow I_2 + OH^-$
(v) $Cu(s) + Au^+ \longrightarrow Au(s) + Cu^{2+}$

10.4 तीसरे प्रश्न के समीकरणों द्वारा बताई गई अभिक्रियाओं में बताएं कि कौन किस में ऑक्सीकृत होता है तथा कौन किसमें अपचयित होता है ?

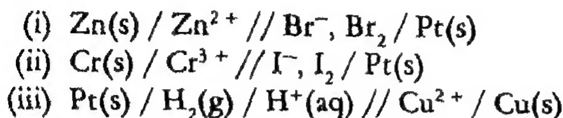
10.5 निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करें जो गैल्वैनी सेल में विद्युत उत्पन्न करती हैं :

(i) $2\,Fe^{3+} + 2\,Cl^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + Cl_2(g)$
(ii) $Cd(s) + I_2 \longrightarrow Cd^{2+} + 2\,I^-$
(iii) $2\,Cr(s) + 3\,Cu^{2+} \longrightarrow 3\,Cu(s) + 2\,Cr^{3+}$

गैल्वैनी सेल के लिए ऐनोड तथा कैथोड अभिक्रियाए लिखें। ऐनोडों तथा कैथोडों की प्रकृति को विशिष्ट करें। सेल को साधारण अंकन में लिखें

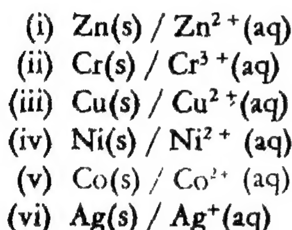
10.6 एक इलेक्ट्रॉन का आवेश 1.60219×10^{-19} कूलॉम है। फैराडे स्थिरांक के मान की गणना करें। (संकेत ... एक मोल इलेक्ट्रॉन एक फैराडे है)।

10.7 निम्नलिखित सेलों के लिए ऐनोड अभिक्रिया, कैथोड अभिक्रिया तथा नेट सेल अभिक्रिया लिखें। प्रत्येक सेल में कौन सा इलेक्ट्रोड धनात्मक होगा ?



(i) $Zn(s) / Zn^{2+} // Br^-, Br_2 / Pt(s)$
(ii) $Cr(s) / Cr^{3+} // I^-, I_2 / Pt(s)$
(iii) $Pt(s) / H_2(g) / H^+(aq) // Cu^{2+} / Cu(s)$

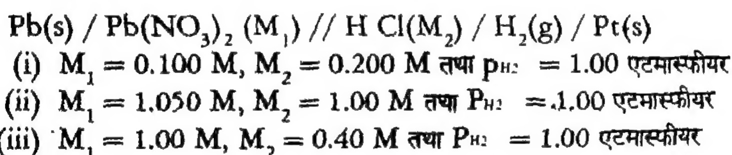
10.8 निम्नलिखित अर्ध सेलों के भिन्न मिलापों से बने सेलों की गणना करे (यहाँ चूंकि हम मानक सेलों पर विचार कर रहे हैं, इसलिए $[M^+] = 1\ mol^{-1}$)।



(i) $Zn(s) / Zn^{2+}(aq)$
(ii) $Cr(s) / Cr^{3+}(aq)$
(iii) $Cu(s) / Cu^{2+}(aq)$
(iv) $Ni(s) / Ni^{2+}\ (aq)$
(v) $Co(s) / Co^{2+}\ (aq)$
(vi) $Ag(s) / Ag^+(aq)$

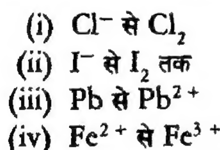
ऐसे सेलों के मानक विभवों की भी गणना करें।

10.9 निम्न सेल के EMF की गणना करे



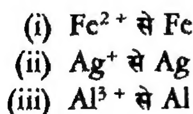
$Pb(s) / Pb(NO_3)_2\ (M_1) // H\ Cl(M_2) / H_2(g) / Pt(s)$
(i) $M_1 = 0.100$ M, $M_2 = 0.200$ M तथा $p_{H_2} = 1.00$ एटमास्फीयर
(ii) $M_1 = 1.050$ M, $M_2 = 1.00$ M तथा $P_{H_2} = 1.00$ एटमास्फीयर
(iii) $M_1 = 1.00$ M, $M_2 = 0.40$ M तथा $P_{H_2} = 1.00$ एटमास्फीयर

10.10 सारणी 10.1 की सहायता से, एक ऑक्सीकारक चुनें जो निम्न स्थानांतरण कर सकें,



(i) Cl^- से Cl_2
(ii) I^- से I_2 तक
(iii) Pb से Pb^{2+}
(iv) Fe^{2+} से Fe^{3+}

तथा एक अपचायक भी चुनें जो निम्नलिखित परिवर्तन कर सकता है।



(i) Fe^{2+} से Fe
(ii) Ag^+ से Ag
(iii) Al^{3+} से Al

10.11 एक सेल $Pt(s) / H_2(g)$ 1 atm / H^+ $(3 \times 10^{-4}M)$ // $H^+(M_1) / H_2$(g, 1 atm) का प्रेक्षित EMF 0.154 V है तो M_1 के मान की गणना करें। (यह समस्या विलयन के pH

निर्धारित करने की सामान्य रूप में प्रयोग होने वाली विधि को स्पष्ट करती है)।

10.12 निम्नलिखित यौगिकों तथा आयनों के सभी परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों की गणना करें :



$PbSO_4$, BrF_3, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, CH_4, Sb_2O_5, $(NH_4)_2SO_4$, $C_6H_{12}O_6$

10.13 निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित करें,

(i) कापर नाइट्रिक अम्ल से क्रिया करता है, तो भूरी गैस बनती है तथा विलयन नीला हो जाता है, $Cu + NO_3^- \longrightarrow NO_2 + Cu^{2+}$

(ii) $Cr(OH)_4^- + H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$ (क्षारीय विलयन)

(iii) $SnO_2 + C \longrightarrow Sn + CO$

(iv) $Fe_2O_3 + C \longrightarrow Fe + CO$

10.14 निम्नलिखित कंकाली समीकरणों के लिए सही संतुलित अर्ध अभिक्रियाएं तथा समग्र समीकरण लिखें। तथा रेखित परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों में परिवर्तन ज्ञात करें।

(i) $\underline{N}O_3^- + \underline{Bi}(s) \longrightarrow \underline{Bi}^{3+} + \underline{N}O_2$ अम्लीय विलयन में

(ii) $\underline{Fe}(OH)_2(s) + H_2O_2 \longrightarrow \underline{Fe}(OH)_3(s) + H_2O$ क्षारीय विलयन में,

(iii) $Cr_2O^{2-} + C_2H_4O^- \longrightarrow C_2H_4O_2 + \underline{Cr}^{3+}$ अम्लीय विलयन में,

(iv) $\underline{Mn}O_4^- + H_2C_2O_4 \longrightarrow \underline{Mn}^{2+} + CO_2$ अम्लीय विलयन में,

(v) $\underline{Al}(s) + \underline{N}O_3^- \longrightarrow \underline{Al}(OH)_4 + NH_3$ क्षारीय विलयन में,

(vi) $Cr_2O_7^- + Fe^{2+} \longrightarrow \underline{Fe}^{3+} + Cr^{2+}$ अम्लीय विलयन में,

(vii) $\underline{Mn}O_4^- + Br^- \longrightarrow \underline{Mn}^{2+} + \underline{Br}_2$ अम्लीय विलयन में,

(viii) $\underline{Pb}O_2 + Cl^- \longrightarrow ClO^- + \underline{Pb}(OH)_2$ क्षारीय विलयम में,

10.15 निम्नलिखित परिवर्तनों में सही संतुलित अर्ध अभिक्रियाओं से आरंभ कर के परिणामी आयनिक अभिक्रियाओं को लिखें :

(i) अम्लीय विलयन में क्लोराइड आयन Cl_2 में $\underline{Mn}O_4^-$ द्वारा में ऑक्सीकृत होता है।

(ii) नाइट्रस अम्ल ($H\underline{N}O_2$), MnO_4^- को अम्लीय विलयन में अपचित करता है।

(iii) नाइट्रस अम्ल ($H\underline{N}O_2$), $\underline{I}^-$ को अम्लीय विलयन I_2 में ऑक्सीकृत करता है।

(iv) क्लोरेट आयन ($\underline{Cl}O_3^-$) $\overline{Mn}^{+2}$ को अम्लीय विलयन $MnO_2(s)$ में ऑक्सीकृत करता है।

(v) क्रोमाइट आयन ($\underline{Cr}O_3^-$) प्रबल क्षारीय माध्यम में H_2O_2 द्वारा ऑक्सीकृत होता है।

रेखित परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों के अंतर को भी ज्ञात करें।